ОСНОВЫ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

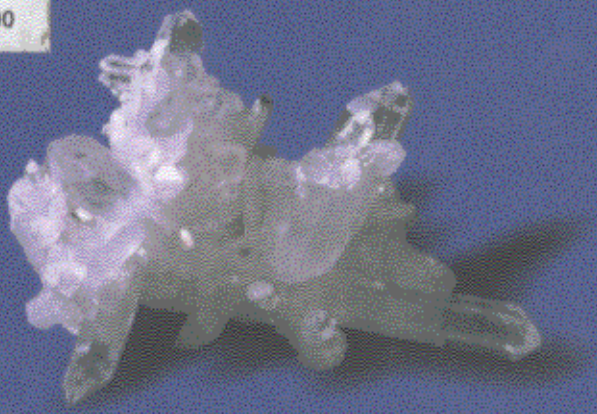
Е. В. ЧУПРУНОВ

А. Ф. ХОХЛОВ

М. А. ФАДДЕЕВ

ОСНОВЫ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Дом технической книги Сек№1
Авт Чупрунов Е.В. Доп Нет
Основы кристаллографии: Учеб.
331862
262.00



Последовательное изложение основ геометрической кристаллографии — аналитической геометрии кристаллических решеток, теории точечных групп симметрии, правильных систем точек, граней и других симметричных объектов, решеток Бравэ, пространственных групп симметрии, теории плотнейших упаковок. Рассматриваются также основы кристаллохимии и основные представления геометрической теории дефектов в кристаллах.

9785940520603

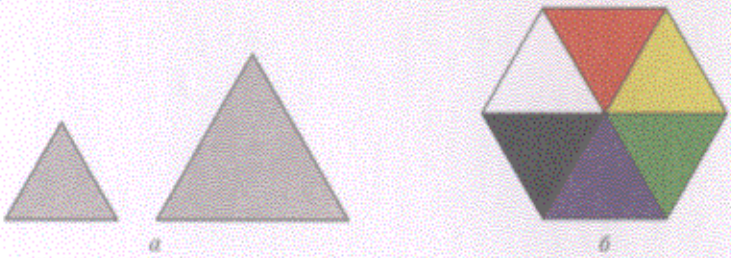


Рис. 2.1

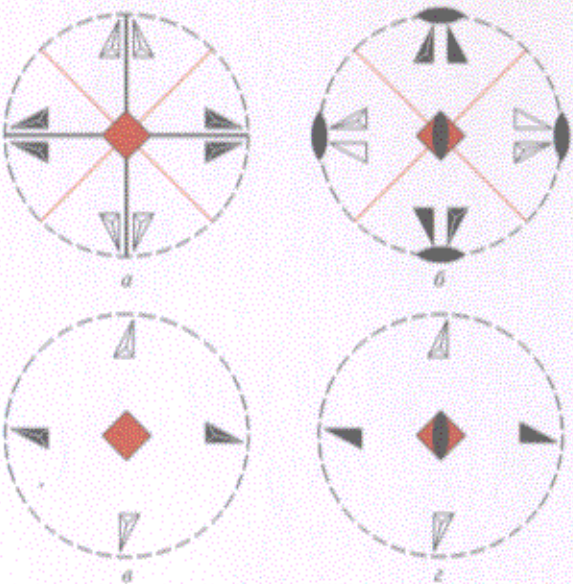


Рис. 2.34

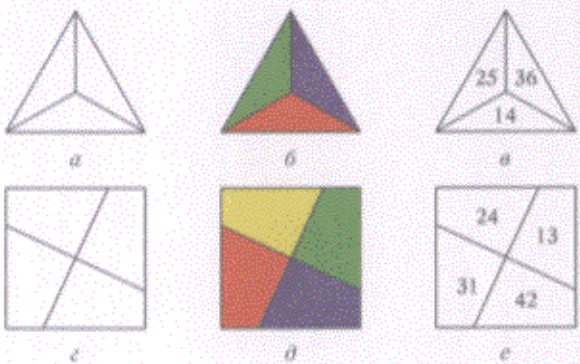


Рис. 2.35

ОСНОВЫ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Е. В. ЧУПРУНОВ
А. Ф. ХОХЛОВ
М. А. ФАДДЕЕВ

Рекомендовано Министерством образования Российской Федерации в качестве учебника для студентов высших учебных заведений, обучающихся по физическим и химическим специальностям

ФМ
Москва
Физматлит
2004

ББК 22.37
Ч 92
УДК 539.21

Рецензенты:

Кафедра кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ (зав. кафедрой академик РАН *В.С. Урусов*)
доктор физико-математических наук профессор *В.И. Симонов*

ЧУПРУНОВ Е.В., ХОХЛОВ А.Ф., ФАДДЕЕВ М.А. Основы кристаллографии: Учебник для вузов.—М.: Издательство Физико-математической литературы, 2004.—500 с.—ISBN 5-94052-060-1.

Последовательное изложение основ геометрической кристаллографии — аналитической геометрии кристаллических решеток, теории точечных групп симметрии, правильных систем точек, граней и других симметричных объектов, решеток Бравэ, пространственных групп симметрии, теории плотнейших упаковок. Рассматриваются также основы кристаллохимии и основные представления геометрической теории дефектов в кристаллах.

Для студентов физических и химических факультетов университетов, а также других высших учебных заведений, осваивающих дисциплину «Кристаллография».

Учебное издание

ЧУПРУНОВ Евгений Владимирович
ХОХЛОВ Александр Федорович
ФАДДЕЕВ Михаил Андреевич

ОСНОВЫ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Редактор *Л.А. Панюшкина*
Компьютерная графика *М.В. Ивановский*
Компьютерная верстка *Г.М. Красникова, А.С. Фурсов*

ИД № 01389 от 30.03.2000
Гигиеническое заключение № 77.99.10.953.Д.005466.07.03 от 25.07.2003
Подписано в печать 15.01.2004. Формат 60×90/16.
Бумага офсетная № 1. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 31,25. Уч.-изд. л. 34,4.
Тираж 3000 экз. (1-й завод — 1500 экз.)

Издательство Физико-математической литературы
119071 Москва В-71, Ленинский проспект, 15

Отпечатано с готовых диапозитивов
ГП «Облиздат»
248640 г. Калуга, пл. Старый торг, 5
Заказ № 12

ISBN 5-94052-060-1

© Физматлит, 2004
© Коллектив авторов, 2004

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 6
Введение 8

Глава 1. **Геометрия кристаллического пространства** 11
1.1. Кристаллы и кристаллическое пространство 11
1.2. Кристаллическая решетка 14
1.3. Индексы узлов решетки, узловых рядов и узловых плоскостей 21
1.4. Первая основная теорема решетчатой кристаллографии . 26
1.5. Обратная решетка 30
1.6. Вторая основная теорема решетчатой кристаллографии. Некоторые расчетные формулы аналитической геометрии кристаллического пространства 34
1.7. Условие параллельности узлового ряда и узловой плоскости. Закон зон 39
1.8. Преобразование координат точек и индексов узловых плоскостей кристаллического пространства при изменении базиса кристаллографической системы координат 42
1.9. Применение обратной решетки для описания дифракции волн на кристаллической решетке 46
1.10. Кристаллографические проекции 52

Глава 2. **Точечная симметрия твердых тел** 63
2.1. Понятие о симметрии 63
2.2. Основные положения теории групп 66
2.3. Точечная симметрия кристаллов 72
2.4. Матричный метод описания операций симметрии 76
2.5. Точечные операции симметрии кристаллического пространства 82
2.6. Умножение операций точечной симметрии 90
2.7. Кристаллографические точечные группы симметрии. Некубические группы 101
2.8. Кристаллографические точечные группы симметрии. Кубические группы 110
2.9. Сингонии. Международные обозначения точечных групп 117
2.10. Влияние точечной симметрии кристалла на геометрию кристаллической решетки 121
2.11. Кристаллографические системы координат 126
2.12. Икосаэдрические точечные группы симметрии 128
2.13. Черно-белые и цветные точечные группы симметрии . . . 139
2.14. Предельные группы симметрии (группы Кюри) 148
2.15. Суперпозиция групп симметрии. Принцип Кюри 150

Глава 3. **Орбиты точечных групп симметрии** 156
3.1. Орбиты кристаллографических групп 156
3.2. Описание множества неподвижных точек кристаллического пространства, отвечающих элементам симметрии . . . 162

3.3. Кристаллические многогранники. Закон рациональных отношений . . . 164
3.4. Простые формы некубических кристаллов . . . 168
3.5. Простые формы кубических кристаллов . . . 187
3.6. Икосаэдрические простые формы . . . 197
3.7. Различие одинаковых простых форм в разных точечных группах симметрии . . . 202

Глава 4. **Пространственная симметрия кристаллических структур** . . . 205
4.1. Решетки Бравэ . . . 205
4.2. Решетки Бравэ в гексагональной сингонии . . . 216
4.3. Соотношения между примитивными и центрированными элементарными ячейками . . . 220
4.4. Операторный метод описания операций симметрии кристаллического пространства . . . 223
4.5. Операции симметрии атомных структур кристаллов. Зеркальные и скользящие отражения . . . 226
4.6. Операции симметрии атомных структур кристаллов. Обычные и винтовые повороты . . . 231
4.7. Операции симметрии атомных структур кристаллов. Инверсионные и зеркальные повороты . . . 237
4.8. Умножение операций пространственной симметрии кристаллических структур . . . 241
4.9. Пространственные (федоровские) группы симметрии кристаллических структур . . . 252
4.10. Орбиты пространственных групп . . . 257
4.11. Пространственные группы триклинной и моноклинной сингоний . . . 263
4.12. Пространственные группы ромбической сингонии . . . 266
4.13. Пространственные группы тетрагональной сингонии . . . 281
4.14. Гексагональные пространственные группы . . . 291
4.15. Кубические пространственные группы . . . 301

Глава 5. **Основы кристаллохимии** . . . 310
5.1. Химические связи в кристаллах . . . 310
5.2. Системы кристаллохимических радиусов . . . 317
5.3. Принцип плотнейшей упаковки. Одномерная и двумерная упаковки одинаковых шаров . . . 325
5.4. Двухслойная и трехслойная упаковки одинаковых шаров в пространстве . . . 328
5.5. Симметрия двухслойной и трехслойной плотнейших упаковок одинаковых шаров . . . 332
5.6. Координаты шаров и пустот в двухслойной и трехслойной упаковках . . . 340
5.7. Многослойные плотнейшие упаковки одинаковых шаров 345

5.8. Плотнейшие упаковки шаров двух сортов. Полиэдрический метод описания кристаллических структур . . . 348
5.9. Понятие о структурном типе. Структурные типы кристаллов химических элементов . . . 352
5.10. Структурные типы соединений с общей формулой AX . . . 356
5.11. Структурные типы соединений типа A_2X и AX_2 . . . 366
5.12. Некоторые структурные типы соединений $A_mB_nC_k$ . . . 375
5.13. Полиморфизм . . . 380
5.14. Кристаллические структуры аллотропных модификаций углерода . . . 384
5.15. Фуллерены, фуллериты, фуллериды. Углеродные нанотрубки . . . 388
5.16. Изоморфизм. Морфотропия . . . 398
5.17. Твердые растворы . . . 401
5.18. Основные положения кристаллохимии органических соединений . . . 405
5.19. Кристаллические структуры комплексных и металлоорганических соединений . . . 410
5.20. Псевдосимметрия кристаллических структур . . . 416
5.21. Квазикристаллы . . . 422

Глава 6. **Дефекты в кристаллах** . . . 429
6.1. Классификация дефектов . . . 429
6.2. Точечные дефекты — вакансии и междоузельные атомы 430
6.3. Линейные дефекты — дислокации . . . 442
6.4. Контур и вектор Бюргерса . . . 444
6.5. Напряжения, необходимые для образования дислокаций в совершенном кристалле . . . 448
6.6. Движение дислокаций . . . 451
6.7. Напряжения, связанные с дислокациями. Энергия дислокаций . . . 453
6.8. Источники дислокаций . . . 457
6.9. Взаимодействие дислокаций с точечными дефектами . . . 459
6.10. Двумерные дефекты в кристаллах — дефекты упаковки, малоугловые границы . . . 462

Глава 7. **Структура реальных кристаллов, частично упорядоченных и аморфных тел** . . . 465
7.1. Монокристаллы и поликристаллы . . . 465
7.2. Зонарное и секториальное строение кристаллов . . . 470
7.3. Кристаллы-двойники . . . 473
7.4. Аморфные твердые тела . . . 479
7.5. Жидкие кристаллы . . . 486

Приложение . . . 493
Список литературы . . . 499
Список дополнительной литературы . . . 500

ПРЕДИСЛОВИЕ

Прогресс современной физики и, в частности, физики конденсированного состояния, микроэлектроники, материаловедения и других важных областей науки требует поддержки университетского физико-математического образования на высоком уровне. Студенты университетов Российской Федерации нуждаются в учебниках, в которых излагаются не только фундаментальные законы и математические методы основных разделов физики, но важнейшие достижения последних лет в области данного направления естествознания.

Одним из важных разделов современной науки является кристаллография, которая необходима не только физикам, но и специалистам самых разных направлений — геологам, химикам, минералогам, инженерам.

Исходной базой данного учебника явился курс кристаллографии, который уже в течение многих лет преподается студентам физического факультета Нижегородского (Горьковского) университета им. Н.И. Лобачевского. Основы этого курса были заложены еще в конце 40-х годов академиком Н.В. Беловым. Значительный вклад в разработку основных идей и положений учебного курса кристаллографии внесла Т.Н. Тархова — замечательный педагог, воспитавшая поколения физиков-кристаллографов.

С целью удовлетворения насущной потребности студенчества в современной учебной литературе авторы настоящего издания в 2000 г. в рамках Федеральной целевой программы «Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки на 1997–2000 годы» опубликовали в Издательстве Физико-математической литературы (Москва) учебник «Кристаллография». Это учебное издание было одобрено Министерством образования Российской Федерации и рекомендовано в качестве учебника для студентов высших учебных заведений, обучающихся по физических и химическим специальностям.

Учебник «Кристаллография» в настоящее время используется в качестве основного учебного пособия для студентов и аспирантов физического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского. Учебник получил одобрительные отзывы студентов, преподавателей, аспирантов и научных сотрудников Нижегородского научно-исследовательского физико-технического института. К учебнику проявили интерес преподаватели химического факультета ННГУ и сотрудники научно-исследовательских институтов Нижнего Новгорода, Москвы, Санкт-Петербурга и Новосибирска. Определенная заинтересованность была

высказана специалистами-биологами, которые используют в своей работе основы теории симметрии. В кулуарах научных конференций, в процессе свободных дискуссий с коллегами и другими заинтересованными лицами авторы получили множество пожеланий и предложений, касающихся расширения содержания отдельных разделов учебника и более подробного изложения ряда специальных вопросов.

Как следствие, перед авторами возникла необходимость не ограничиться переизданием с внесенными поправками и уточнениями, а подвергнуть книгу значительной переработке. В результате был написан настоящий учебник, получавший название «Основы кристаллографии».

Данный учебник написан для студентов, которые впоследствии будут специализироваться в различных областях физики конденсированного состояния.

Студенты, успешно освоившие данный курс, могут приступать к изучению основ физики твердого тела, микроэлектроники и оптоэлектроники, а также специализироваться в одной из более узких областей кристаллографической науки. Авторы уверены, что магистранты, аспиранты и молодые научные работники, тематика научной работы которых связана с проблемами физики твердого тела, найдут для себя в этой книге много полезного.

Авторы выражают искреннюю благодарность всем, кто взял на себя труд ознакомиться с учебником и высказать свои замечания и предложения. Особенно ценную помощь в подготовке настоящего издания оказали профессора В.Н. Чувильдеев, Л.Г. Пахомов, Е.Н. Треушников, доценты Ю.К. Егоров-Тисменко, Ю.Н. Сафьянов, В.Н. Портнов, В.П. Головачев, В.А. Бурдов, Д.Ф. Молдавский, ассистент М.О. Марычев.

Авторы признательны рецензентам данной работы — коллективу кафедры кристаллографии и кристаллохимии МГУ во главе с академиком РАН профессором В.С. Урусовым, а также заведующему лабораторией рентгеноструктурного анализа Института кристаллографии РАН профессору В.И. Симонову, которые рецензировали данный учебник и в ходе своей работы дали авторам ряд полезных советов.

Поверил я алгеброй гармонию.
А.С. Пушкин

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллография — это наука об атомной структуре кристаллов, их симметрии и внешней огранке. Она является одной из классических фундаментальных наук. Природные кристаллы изучали еще философы античного периода истории, и в настоящее время кристаллография продолжает бурно развиваться.

Содержание кристаллографической науки изменялось по мере ее развития и взаимодействия с другими областями человеческого знания. Первоначально кристаллы были объектами исследования минералогии, затем стали предметом изучения физики, математики, химии, биологии.

Выдающийся советский кристаллограф академик Н.В. Белов схематически изображал место кристаллографии среди других наук в центре треугольника, в вершинах которого располагаются минералогия, физика и химия.

Традиционная связь кристаллографии с *минералогией* определяется тем, что подавляющее число минералов и горных пород, из которых сложена земная кора, существует в природе в виде кристаллов.

Взаимосвязь с *физикой* определяется в первую очередь предметом исследования кристаллографической науки. Кристаллы являются самыми распространенными объектами, которые исследует современная физика твердого тела. Представления об атомной структуре кристаллов лежат в основе методов, которыми оперирует этот обширнейший раздел современной физики.

Наконец, к кристаллам принадлежит большое число твердых химических продуктов — органических, неорганических, элементоорганических и т. д. При этом химические законы проявляются в кристаллических телах зачастую иначе, чем в растворах, газах и расплавах. Поэтому кристаллы, их строение являются предметом традиционного внимания *химии*.

Современная кристаллография из описательной, которой она была на протяжении длительного времени, превратилась в строгую («точную») науку со своим математическим аппаратом. *Математика* начала проникать в кристаллографию лишь в XIX в., когда русский кристаллограф Е.С. Федоров и немецкий математик А. Шенфлис вывели 230 групп симметрии, которыми описываются атомные структуры кристаллов. В настоящее время кристаллографическая наука имеет свой обширный и развитый математический аппарат, который позволяет анализировать и описывать симметрию и аналитическую геометрию атомной структуры не только кристаллов, но и некристаллических тел. Для этого потребовалось разработать и применить к анализу кристаллов методы теории групп, многомерной геометрии, теории разбиений и покрытий пространства и др. Кристаллография, в свою очередь, обогатила математику понятиями и методами обобщенной симметрии.

В качестве *методов* кристаллографической науки можно назвать три: аналитическая геометрия кристаллического пространства, метод теории групп симметрии и метод плотнейших (плотных) упаковок геометрических тел в пространстве. Перечисленные методы в настоящее время являются настолько наглядными и удобными, что успешно применяются к описанию и некристаллических твердых тел, таких, как квазикристаллы, фуллерены, аморфные полупроводники и металлы, стекла и многих других.

Достаточно долгое время кристаллография рассматривала кристаллические образцы в виде идеальных кристаллов, отвлекаясь от нарушений периодичности атомного строения. Такая абстракция позволила установить все основные законы, которые управляют кристаллическим состоянием материи. Однако в современных представлениях о кристаллах дефекты занимают такое же важное место, как и трансляционная правильность атомной структуры кристалла. Дефекты, которые признаются неотъемлемой частью устройства кристаллической структуры, определяют многие важные физические свойства (электрические, механические, оптические) и поэтому являются также предметом исследования кристаллографической науки.

Кристаллография базируется на мощном экспериментальном фундаменте. До начала XX в. законы, которые управляют атомным строением кристаллов, были только гениальной догадкой выдающихся кристаллографов и математиков. Однако открытие М. Лауэ в 1912 г. явления дифракции рентгеновских лучей на кристаллических структурах не только экспериментально подтвердило правильность всех основных представлений об устройстве атомных структур кристаллов, но и дало мощнейший экспериментальный метод исследования кристаллов. С помощью дифракции рентгеновских лучей, электронов, нейтронов исследуется атомная структура, дефекты и многие другие характеристики кристаллических тел. В этой связи отметим, что кристаллографические методы определили прорыв на одном из самых важных и сложных направлений современной биологии — расшифровке атомной структуры белков.

Успехи кристаллографии дали возможность наладить в промышленных масштабах выращивание кристаллов. При этом получают кристаллы с наперед заданными свойствами, в том числе и такие кристаллы, которые не имеют аналогов в природе.

В данной книге излагается геометрическая теория кристаллических решеток, теория точечной и пространственной симме-

трии кристаллов, теория плотнейших упаковок и их применение к описанию кристаллических структур. В последних двух главах кристаллы рассматриваются как реальные объекты, обладающие различными дефектами. Помимо кристаллографических групп симметрии в книге разобраны точечные группы симметрии фуллеренов и квазикристаллов, т. е. икосаэдрические группы и их простые формы. Особенностью данного учебника является довольно высокая степень математизации излагаемого материала.

Для успешного усвоения изложенного в учебнике материала достаточно знания высшей алгебры и аналитической геометрии в объеме, излагаемом на первом и втором курсах физико-математических факультетов университета.

Авторы желают успеха всем, кто приступает к изучению этой прекрасной науки — кристаллографии.

Глава 1

ГЕОМЕТРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПРОСТРАНСТВА

1.1. Кристаллы и кристаллическое пространство

Понятие *кристалл* используется для обозначения весьма разнообразных объектов реального мира (в том числе драгоценных камней, природных минералов, материалов микроэлектронной техники), абстракций теоретической физики (ионный кристалл, молекулярный кристалл, металлический кристалл), и даже поэтических образов (например, «... и даль свободного романа я сквозь магический кристалл еще не ясно различал»).

Слово «кристалл» происходит от древнегреческого слова $\kappa\rho\upsilon\sigma\zeta$, которым называли лед. В Древнем Риме этим же словом называли также блестящие куски кварца, которые находили в Альпах. Плиний Старший полагал, что эти сверкающие камни представляют собой воду, которая застыла навечно под действием сильнейшего мороза, царящего на вершинах снежных гор. Когда первые естествоиспытатели обнаружили, что раствор соли, испаряясь, оставляет множество сверкающих призм, они их приняли за еще одну форму затвердевшей воды, и назвали ее уже известным словом «кристалл».

Множество экспериментов, проводимых с использованием природных и искусственно выращенных кристаллических образцов, позволяют сформулировать некоторые общие свойства кристаллов. Прежде всего, кристаллы обладают *атомарным строением*. Структурными единицами этих тел являются атомы, ионы, молекулы. При этом атомы кристалла находятся друг с другом в химической связи. Кристалл представляет собой одну из форм *конденсированного состояния вещества*.

Следующим важнейшим свойством кристаллов является *однородность*, которая проявляется в том, что их части, линейные размеры которых много больше кратчайшего межатомного расстояния (порядка 10^{-10} м) обладают одинаковыми физическими свойствами вне зависимости от того, из какой области тела вырезана эта часть.

Далее, кристаллы отличаются *анизотропией* — неодинаковостью физических свойств в разных направлениях. Именно анизотропия определяет такие специфические свойства кристаллов, как

пьезоэффект, двойное лучепреломление света, явления пиро- и сегнетоэлектричества и многие другие.

Наконец, атомная структура кристаллов обладает *трансляционно упорядоченным строением.* Это означает, что в кристалле всегда можно выделить некоторый параллелепипед, ребра которого сравнимы с межатомными расстояниями, повторяя который параллельными переносами можно получить всю атомную структуру кристалла в целом. Непосредственным следствием трансляционной упорядоченности атомной структуры, как это будет показано ниже, является то, что кристаллы могут самограняться в процессе роста, т. е. расти в виде многогранников с плоскими гранями.

В гл. 1–5 мы будем рассматривать в основном *идеальные кристаллы*, которые характеризуются помимо перечисленных свойств еще и тем, что мы пренебрегаем тепловыми колебаниями атомов. В гл. 6 и 7 в рассмотрение будут введены всевозможные дефекты, нарушающие трансляционную упорядоченность атомных структур кристаллов.

Характерным свойством кристаллов является *инвариантность* (одинаковость) относительно различных преобразований, т. е. *симметрия.* Симметрия характерна для внешней огранки кристаллических индивидуумов, для физических свойств кристаллов и для их атомных структур.

Таким образом, *под идеальным кристаллом мы будем понимать однородную анизотропную симметричную конденсированную среду, обладающую трансляционно упорядоченным атомным строением и способную самограняться в процессе роста.*

Для исследования и описания свойств, присущих всем кристаллам без исключения вне зависимости от химического состава, необходимо построить абстрактную модель, которая учитывала бы основные геометрические особенности атомного строения кристаллов. Такой моделью, которая будет описана ниже, является *кристаллическое пространство.*

Как и в любой другой материальной среде, принадлежащей конденсированному состоянию, атомы кристалла находятся в химической связи друг с другом, т. е. взаимодействуют между собой. Характер взаимодействия между двумя любыми атомами описывается функцией потенциальной энергии, имеющей минимум при некотором конечном расстоянии между атомами. Это означает, что расстояния между ближайшими соседями не могут быть меньше или больше некоторой характерной для данной пары атомов величины.

Для описания кристаллического пространства необходимо ввести понятие гомологичных точек. Произвольная точка кристаллического пространства, кроме трех координат, которые задают

ее расположение в пространстве, может характеризоваться также некоторым набором скалярных, векторных, и тензорных физических величин. Такими величинами могут быть плотность электрического заряда, вектор электрического поля, тензор упругих напряжений и т. д. Рассмотрим некоторое *изометрическое* (т. е. не меняющее скалярного произведения двух любых векторов) преобразование евклидова пространства. Такими преобразованиями в трехмерном евклидовом пространстве являются повороты, отражения, инверсия пространства, параллельный перенос пространства как целого (трансляция) и всевозможные сочетания подобных преобразований. Пусть некоторое множество точек рассматриваемого пространства инвариантно относительно одного из таких преобразований. Иначе говоря, точки пространства, связанные данным преобразованием, являются физически неразличимыми. Такие точки будем называть *гомологичными или симметрично эквивалентными.*

Определим *кристаллическое пространство* как континуальную (непрерывную) совокупность точек, имеющую евклидову метрику и обладающих следующими свойствами:

1. Не все точки пространства взаимно гомологичны. Они могут различаться помимо положения в пространстве значениями некоторых физических характеристик.

2. Вокруг любой точки пространства можно описать сферу радиуса r, настолько малого, что внутри этой сферы не найдется ни одной точки гомологичной данной. Шар с радиусом r называется шаром дискретности.

3. Вокруг любой точки пространства можно описать сферу такого радиуса R, что внутри этой сферы найдется хотя бы одна точка гомологичная данной. Шар с радиусом R называется шаром однородности.

4. Для каждой точки существует подмножество гомологичных ей точек, инвариантное относительно параллельных переносов всего пространства как целого на любой вектор вида $\mathbf{T} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$, где $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ — три взаимно некомпланарных вектора, характерных для данного кристалла, а u, v, w — произвольные целые числа.

Три первых свойства кристаллического пространства справедливы для всех конденсированных сред, в частности, для аморфных тел и квазикристаллов. Так, первое свойство отражает дискретность микроскопического строения вещества. Второе свойство говорит о том, что эквивалентные точки кристаллического пространства (например, одинаковые атомы) не могут располагаться сколь угодно близко друг к другу. Третье свойство есть отражение того фундаментального факта, что атомы в конденсированных средах не могут располагаться на сколь угодно больших расстояниях друг от друга.

Свойство 4 можно пояснить следующим образом. Проведем из какой-либо точки кристаллического пространства множество отрезков, соединяющих ее со всеми другими гомологичными точками. Затем сделаем то же самое для всех гомологичных точек кристаллического пространства. Тогда среди множества этих гомологичных точек найдется подмножество точек, для которых построенные системы отрезков могут быть полностью совмещены параллельным переносом.

Свойство 4, таким образом, отражает трансляционную упорядоченность атомной структуры кристаллов, что экспериментально подтверждается, например, дифракцией электромагнитных волн рентгеновского диапазона, электронов и нейтронов на кристаллических структурах.

Понятие кристаллического пространства позволяет не только описать основные геометрические свойства кристаллических структур, но и провести полную классификацию кристаллов по их симметрии, по расположению атомов и предсказать особенности физических свойств реальных кристаллов. При этом все реальные тела, называемые кристаллами, можно рассматривать (с некоторыми оговорками, обсуждаемыми ниже) как конечные макроскопические фрагменты теоретического кристаллического пространства.

1.2. Кристаллическая решетка

Зафиксируем некоторую произвольную точку A кристаллического пространства и построим вокруг нее сферу радиуса меньшего, чем радиус определенного в предыдущем параграфе шара дискретности r. Исходя из определения кристаллического пространства, мы можем заключить, что внутри этой сферы нет ни одной точки, гомологичной данной. Будем непрерывно увеличивать радиус построенной сферы. При некотором его значении на поверхности сферы найдется точка A_1, принадлежащая вместе с точкой A подмножеству гомологичных точек, связанных друг с другом преобразованием параллельного переноса. В соответствии со свойством 4 точка A_1 имеет окружение, идентичное окружению точки A. Следовательно, найдется точка A_2, гомологичная A и A_1, расположенная так, что все три точки A, A_1 и A_2 лежат на одной прямой и находятся друг от друга на одинаковых расстояниях (рис. 1.1). Выбрав начало координат в точке A, мы можем описать положение точки A_1 радиус-вектором $\mathbf{a}$. Положение точки A_2 описывается радиус-вектором $2\mathbf{a}$. Продолжая описанную процедуру построения гомологичных точек, мы получим бесконечный ряд точек, лежащих на одной прямой и на равных расстояниях a друг от друга, где a — модуль вектора $\mathbf{a}$.

Этот ряд точек инвариантен относительно переноса вдоль прямой на любой вектор $u\mathbf{a}$, где u — любое целое число ±1, ±2, $\pm3\ldots$

Поскольку первоначально зафиксированная нами точка A выбрана произвольно, то точно такой же ряд гомологичных точек мы можем построить от любой другой точки кристаллического пространства. Это означает, что все кристаллическое пространство инвариантно (т. е. самосовмещается) относительно параллельного

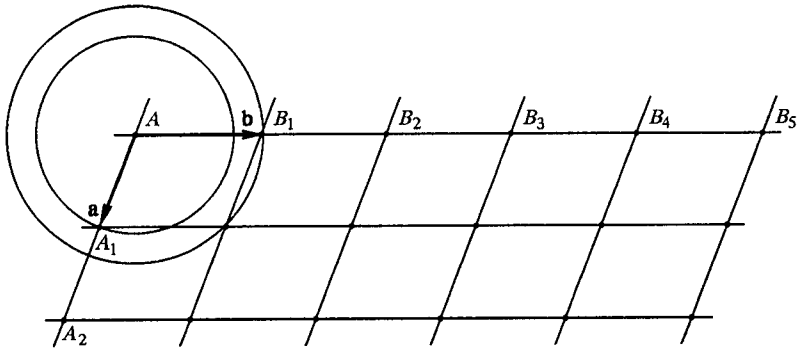


Рис. 1.1. К построению кристаллической решетки

переноса на вектор $u\mathbf{a}$. Вектор параллельного переноса, относительно которого кристаллическое пространство инвариантно, называется *трансляцией*.

Вернемся к исходной точке A и будем вновь увеличивать радиус сферы вокруг нее. Как уже было сказано, при некотором значении радиуса на поверхности сферы окажется точка A_1 гомологичная A. При дальнейшем увеличении радиуса поверхность сферы достигнет еще одной гомологичной точки B_1 из подмножества гомологичных точек, инвариантных относительно параллельных переносов (см. рис. 1.1), положение которой определяется радиус-вектором $\mathbf{b}$. Для точек A и B_1 повторим ту же процедуру, что и для точек A и A_1 и получим бесконечный ряд гомологичных точек в направлении, не совпадающим с направлением последовательности A, A_1, A_2, ... Это означает, что кристаллическое пространство инвариантно также относительно параллельных переносов на векторы $v\mathbf{b}$, где v — любое целое число.

Аналогично рассуждая, можно получить гомологичный ряд точек и множество трансляций в направлении векторов $w\mathbf{c}$, некомпланарных векторам $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$. Очевидно, что гомологичные точки можно получить, смещая точку A на любой вектор $\mathbf{T} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$, где u, v, w — любые целые числа, т. е. кристаллическое пространство инвариантно относительно параллельного переноса на

любой вектор, представляющий собой линейную комбинацию векторов **a**, **b**, **c** с целочисленными коэффициентами. Вектор **T** представляет собой трансляцию наиболее общего вида. Совокупность всех трансляций кристаллического пространства называется *кристаллической решеткой.*

Наглядным представлением кристаллической решетки может быть подмножество гомологичных точек, полученных из одной произвольной точки всеми трансляциями кристаллической решетки. Эти точки называются *узлами решетки.* Любая прямая линия, проходящая по крайней мере через два узла кристаллической решетки, называется *узловым рядом.*

Кристаллы, обладающие различным химическим составом, могут иметь одинаковую кристаллическую решетку. Так, например, кристаллы каменной соли, меди и арсенида галлия обладают разным химическим составом и разной атомной структурой, но обладают с точностью до преобразования подобия одинаковым набором трансляций (кристаллической решеткой). В этом смысле кристаллическая решетка отличается от кристаллической структуры. Как подчеркивал академик Н.В. Белов, решетка есть не конкретная укладка атомов в узлах решетки, но решетка есть состояние вещества.

В кристалле атомам одних и тех же химических элементов могут соответствовать взаимно гомологичные точки. Однако в целом ряде случаев атомам одинаковых элементов соответствуют взаимно негомологичные точки кристаллического пространства. Симметрично связанные (эквивалентные) атомы физически неразличимы, тогда как симметрично неэквивалентные, как правило, обладают разным окружением.

Построенные указанным выше способом трансляции **a**, **b**, **c** называют *элементарными трансляциями.* Как уже было отмечено, они некомпланарны друг другу. Для большинства кристаллов модули элементарных трансляций, т. е. скаляры a, b, c, имеют порядок единиц и десятков ангстрем.

Так как векторы **a**, **b**, **c** некомпланарны, то на трех элементарных трансляциях как на ребрах можно построить параллелепипед, который называется *элементарным параллелепипедом.* Если взять любые три некомпланарные трансляции кристаллической решетки, на них как на ребрах также можно построить некоторый параллелепипед.

Зафиксируем точку кристаллического пространства, лежащую в вершине построенного параллелепипеда. Тогда все точки, находящиеся в других вершинах этого параллелепипеда, будут гомологичны данной. Можно сказать, что параллелепипед построен на узлах кристаллической решетки как на вершинах.

Если внутри параллелепипеда, построенного на узлах решетки, а также на его ребрах и гранях, не содержатся узлы кристаллической решетки, то такой параллелепипед называется *примитивным.* В противном случае говорят о *непримитивном* параллелепипеде. С помощью любого такого параллелепипеда (примитивного или непримитивного) путем его всевозможных параллельных переносов на векторы трансляций можно заполнить без пропусков и перекрытий все кристаллическое пространство. Такой параллелепипед обычно называют *элементарной ячейкой* кристалла (примитивной или непримитивной). Очевидно, что элементарная

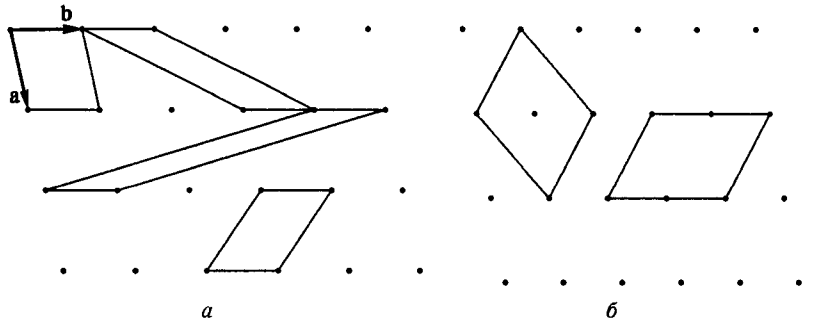


Рис. 1.2. Различные примитивные параллелепипеды с объемом $V = ([\mathbf{ab}]\mathbf{c})$ ($а$) и непримитивные параллелепипеды с объемом $2V$ ($б$), построенные на трансляциях кристаллической решетки как на ребрах

ячейка содержит в себе всю информацию об атомной структуре кристалла. Рисунок 1.2 иллюстрирует, что в кристаллическом пространстве можно построить бесконечно много как примитивных, так и непримитивных параллелепипедов (элементарных ячеек).

Множественность выбора элементарной ячейки приводит к тому, что в качестве элементарных трансляций могут быть выбраны не обязательно три кратчайшие трансляции кристаллической решетки. В принципе выбор их произволен. Однако существуют некоторые стандарты выбора элементарных ячеек, которые будут рассмотрены в гл. 4.

Описание геометрии кристаллической решетки начнем со следующей теоремы.

Теорема 1.1. *Все примитивные параллелепипеды, построенные на трансляциях решетки как на ребрах, имеют одинаковые объемы.*

Доказательство. Проведем доказательство для трехмерного случая и будем иллюстрировать его построением на рис. 1.3. Вначале найдем величину объема кристаллического пространства, который приходится на один узел кристаллической решетки. Для этого построим параллелепипед достаточно большого объема V_0 таким образом, чтобы его ребра были параллельны некоторым узловым рядам в кристаллическом пространстве.

Объем построенного параллелепипеда V_0 можно представить как сумму двух объемов: объема параллелепипеда V_1, построенного на узлах решетки, как на вершинах и добавочного объема ΔV.

Пусть N_1, N_2, и N_3 — количества узлов, находящихся внутри выделенного объема V_0, и лежащих на узловых рядах, параллельных ребрам построенного параллелепипеда. Тогда объем V_1 выразится как

$$V_1 = (N_1 - 1)(N_2 - 1)(N_3 - 1)([\mathbf{ab}]\mathbf{c}), \qquad (1.1)$$

где смешанное произведение векторов $([\mathbf{ab}]\mathbf{c})$ равно объему элементарной ячейки, построенной на векторах $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$.

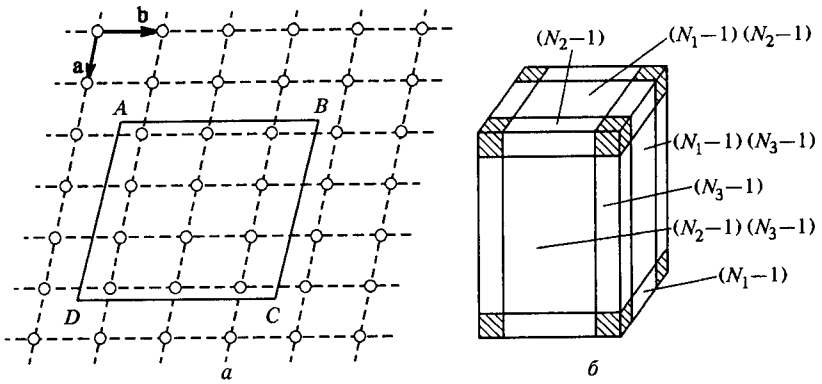


Рис. 1.3. К доказательству теоремы 1.1 о равенстве объемов примитивных параллелепипедов:

а — основание параллелепипеда $ABCD$ с ребрами, параллельными трансляциям $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$; *б* — к вычислению объема ΔV. Указаны количества узлов, находящихся внутри выделенных объемов

Максимально возможное значение добавочного объема ΔV, как видно из рис. 1.3*б*, равно

$$\Delta V = \{2(N_1 - 1)(N_3 - 1) + 2(N_2 - 1)(N_3 - 1) + 2(N_1 - 1)(N_2 - 1) + 4(N_1 - 1) + 4(N_2 - 1) + 4(N_3 - 1) + 8\}([\mathbf{ab}]\mathbf{c}). \qquad (1.2)$$

Вычислим объем, приходящийся на один узел решетки, разделив объем V_0 на число узлов решетки внутри объема, т. е. на произведение чисел N_1, N_2, N_3:

$$\frac{V_0}{N_1N_2N_3} = \frac{V_1 + \Delta V}{N_1N_2N_3}. \qquad (1.3)$$

Подставив (1.1) и (1.2) в (1.3), раскрыв скобки и проведя почленное деление, получим

$$\frac{V_0}{N_1N_2N_3} = \left(1 + \frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2} + \frac{1}{N_3} + \frac{1}{N_1N_2} + \frac{1}{N_2N_3} + \frac{1}{N_3N_1} + \frac{1}{N_1N_2N_3}\right) \cdot ([\mathbf{ab}]\mathbf{c}). \qquad (1.4)$$

Будем теперь неограниченно увеличивать объем V_0. При этом число узлов решетки внутри объема V_0 будет расти до бесконечности. Выражение (1.4) будет в этом пределе стремиться к $([\mathbf{ab}]\mathbf{c})$, т. е. к объему одной элементарной ячейки. Таким образом, на один узел примитивной элементарной ячейки приходится один и тот же объем, равный $([\mathbf{ab}]\mathbf{c})$.

Рассмотрим теперь различные примитивные параллелепипеды, построенные на трансляциях и не имеющие внутри и на гранях и ребрах узлов, кроме узлов в вершинах (см. рис. 1.2). При этом каждый такой параллелепипед образован одинаковым числом узлов решетки. Число узлов, образующих такой параллелепипед равно 8, по числу вершин параллелепипеда. Однако каждый из узлов принадлежит одновременно восьми параллелепипедам (четырем, расположенным над плоскостью рисунка, и четырем — под рисунком). Таким образом, на весь объем приходится один узел, и объемы всех параллелепипедов, построенных на трансляциях решетки как на ребрах и не содержащих узлов кроме как в вершинах, равны $([\mathbf{ab}]\mathbf{c})$. Теорема доказана.

Нетрудно видеть, что если параллелепипед, построенный на трансляциях решетки $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$, непримитивен, т. е. имеет узлы на гранях, на ребрах, или внутри своего объема, то его объем можно рассчитать по числу узлов, принадлежащих данному параллелепипеду. При этом нужно иметь в виду, что узлы, лежащие на ребрах, принадлежат одновременно четырем смежным параллелепипедам, на гранях — двум, а узлы внутри параллелепипеда принадлежат ему полностью. Так, например, если внутри параллелепипеда находится один добавочный узел решетки, то объем этого параллелепипеда вдвое больше объема примитивной элементарной ячейки.

Для того чтобы описать положение точек (в частности, атомов) в кристаллическом пространстве, введем систему координат. Начало координат выберем в произвольной точке кристаллического пространства, в качестве трех базисных векторов возьмем три взаимно некомпланарные трансляции. Длины этих трансляций мы примем за длины единичных отрезков по осям координат. Каждая точка кристаллического пространства в этом базисе характеризуется координатами — безразмерными числами. В частности, любая точка внутри элементарной ячейки, построенной на этих

базисных векторах, будет иметь координаты, лежащие в интервале от 0 до 1. Если элементарная ячейка примитивна, то координаты всех узлов решетки целочисленны. Такая система координат называется *кристаллографической*. В общем случае она косоугольна.

Углы между векторами **bc**, **ca** и **ab** обозначим α, β, γ соответственно. Длины ребер элементарной ячейки и углы между ее ребрами называются *параметрами элементарной ячейки*. Найдем выражение для объема элементарной ячейки через ее параметры, т. е. через длины ребер a, b, c и углы между ними α, β, γ. Для получения этого выражения введем в кристаллическом пространстве ортогональную систему координат с ортами **i**, **j**, **k**. Подчеркнем еще раз, что в общем случае все кристаллографические системы координат косоугольны, и вводимая в данном случае для удобства ортогональная система координат может оказаться некристаллографической, т. е. векторы **i**, **j**, **k** не обязательно параллельны узловым рядам кристаллической решетки. Запишем разложение векторов **a**, **b**, **c** по ортам **i**, **j**, **k**:

$$\begin{aligned} \mathbf{a} &= a_x\mathbf{i} + a_y\mathbf{j} + a_z\mathbf{k}, \\ \mathbf{b} &= b_x\mathbf{i} + b_y\mathbf{j} + b_z\mathbf{k}, \\ \mathbf{c} &= c_x\mathbf{i} + c_y\mathbf{j} + c_z\mathbf{k}. \end{aligned} \tag{1.5}$$

Объем элементарной ячейки V был уже записан выше в виде смешанного произведения векторов элементарных трансляций **a**, **b**, **c**

$$V = ([\mathbf{ab}]\mathbf{c}) = (\mathbf{a}[\mathbf{bc}]). \tag{1.6}$$

Представим векторное произведение $[\mathbf{bc}]$ в виде определителя и подставим в (1.6), используя разложение вектора **a** согласно (1.5). Получим выражение объема V через проекции элементарных трансляций на орты **i**, **j**, **k**:

$$V = \left(\mathbf{a}, \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ b_x & b_y & b_z \\ c_x & c_y & c_z \end{vmatrix}\right) =$$

$$= a_x \begin{vmatrix} b_y & b_z \\ c_y & c_z \end{vmatrix} - a_y \begin{vmatrix} b_x & b_z \\ c_x & c_z \end{vmatrix} + a_z \begin{vmatrix} b_x & b_y \\ c_x & c_y \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \\ c_x & c_y & c_z \end{vmatrix}.$$

Запишем квадрат объема элементарной ячейки и воспользуемся свойством инвариантности определителей относительно перестановки строк и столбцов:

$$V^2 = \begin{vmatrix} a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \\ c_x & c_y & c_z \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \\ c_x & c_y & c_z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \\ c_x & c_y & c_z \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a_y & b_y & c_y \\ a_z & b_z & c_z \end{vmatrix}.$$

Перемножая определители, получим

$$V^2 = \begin{vmatrix} a_xa_x + a_ya_y + a_za_z & a_xb_x + a_yb_y + a_zb_z & a_xc_x + a_yc_y + a_zc_z \\ b_xa_x + b_ya_y + b_za_z & b_xb_x + b_yb_y + b_zb_z & b_xc_x + b_yc_y + b_zc_z \\ c_xa_x + c_ya_y + c_za_z & c_xb_x + c_yb_y + c_zb_z & c_xc_x + c_yc_y + c_zc_z \end{vmatrix}.$$

Заметим, что каждый элемент полученного определителя представляет собой скалярное произведение соответствующих векторов элементарных трансляций:

$$V^2 = \begin{vmatrix} (\mathbf{aa}) & (\mathbf{ab}) & (\mathbf{ac}) \\ (\mathbf{ba}) & (\mathbf{bb}) & (\mathbf{bc}) \\ (\mathbf{ca}) & (\mathbf{cb}) & (\mathbf{cc}) \end{vmatrix}. \tag{1.7}$$

Представляя скалярные произведения в бескоординатной форме, получим

$$V^2 = \begin{vmatrix} a^2 & ab\cos\gamma & ac\cos\beta \\ ab\cos\gamma & b^2 & bc\cos\alpha \\ ac\cos\beta & bc\cos\alpha & c^2 \end{vmatrix} \tag{1.8}$$

или, в развернутом виде:

$$V = abc\sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}. \tag{1.9}$$

Последняя формула дает выражение объема элементарной ячейки при произвольных значениях параметров a, b, c и α, β, γ. В частности, если элементарный параллелепипед прямоугольный, то $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$, и объем элементарной ячейки равен произведению модулей базисных векторов $V = abc$.

1.3. Индексы узлов решетки, узловых рядов и узловых плоскостей

Выберем в кристаллическом пространстве произвольную точку в качестве начала координат. Возьмем три некомпланарных вектора трансляций **a**, **b**, **c** в качестве базисных векторов кристаллографической системы координат. Тогда любой узел решетки можно охарактеризовать вектором трансляции **T**, проведенным из начального узла в данный, причем его компоненты можно получить, раскладывая его по базисным векторам **a**, **b**, **c**:

$$\mathbf{T} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}. \tag{1.10}$$

Коэффициенты разложения u, v, w вектора **T** являются координатами данного узла в кристаллическом пространстве и называются *индексами узла кристаллической решетки* в базисе **a**, **b**, **c**.

Обычно индексы узлов обозначаются соответствующими числами в двойных квадратных скобках $[[uvw]]$. Так, например, на рис. 1.4

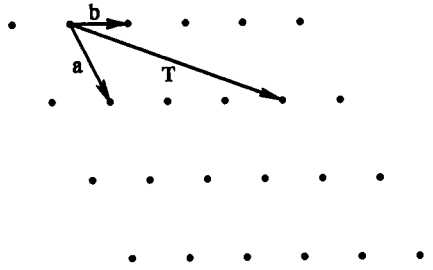


Рис. 1.4. К определению индексов узла кристаллической решетки

узел, соответствующий вектору $\mathbf{T}$, имеет индексы $[[130]]$. Из определения индексов узлов следует, что если элементарная ячейка, построенная на базисных векторах $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$, примитивна, то индексы всех узлов кристаллической решетки целочисленны.

Рассмотрим *узловой ряд*, т. е. прямую, проходящую по крайней мере через два узла решетки (прямая MN на рис. 1.5). Нетрудно видеть, что трансляцией решетки $\mathbf{T}$ эту прямую всегда можно сместить таким образом, что она пройдет через начальный узел $[[000]]$. Прямые линии, связанные трансляцией, взаимно эквивалентны, поэтому все взаимно параллельные узловые ряды

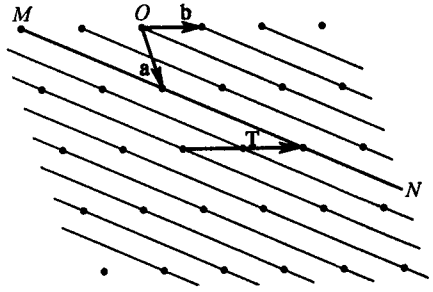


Рис. 1.5. К определению индексов узлового ряда

могут быть полностью описаны одним из них, — например, узловым рядом, проходящим через начало координат. Заметим, что любой другой трансляцией решетки данный узловой ряд может быть преобразован в некоторый другой, параллельный ему узловой ряд. Это означает, что все множество узлов кристаллической решетки может быть представлено в виде совокупности взаимно эквивалентных узловых рядов, параллельных выбранному.

Прямая в трехмерном пространстве однозначно задается любыми двумя точками, через которые она проходит. Для узлового

ряда, проходящего через начало координат, одной из таких точек может быть выбрана точка $[[000]]$. Следовательно, этот узловой ряд можно описать, задавая лишь один из узлов, через которые этот ряд проходит (исключая начальный $[[000]]$), и этим узлом охарактеризовать все семейство взаимно параллельных узловых рядов в кристаллической решетке. Индексы этого узла называются индексами семейства узловых рядов и обозначаются соответствующими символами в одинарных квадратных скобках $[uvw]$. Так, множество взаимно параллельных узловых рядов, показанных на рис. 1.5, имеет индексы $[120]$.

Из рис. 1.5 следует, что любой узел, лежащий на одном узловом ряду, имеет индексы, которые можно получить из индексов ряда их умножением на некоторое целое число. Следовательно, узловой ряд удобно характеризовать индексами ближайшего к началу координат узла, которые представляют собой три взаимно простых числа.

Рассмотрим теперь плоскость, проходящую по крайней мере через три узла кристаллической решетки, не лежащих на одной прямой. Такую плоскость мы будем называть *узловой плоскостью*. Мы можем представить кристаллическую решетку набором взаимно параллельных и взаимно эквивалентных узловых плоскостей, связанных трансляциями, и среди них обязательно найдется плоскость, проходящая через начальный узел решетки $[[000]]$.

Пусть $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ — векторы элементарных трансляций, на которых можно построить примитивный параллелепипед. Выберем их в качестве базисных векторов кристаллографической системы координат. Зафиксируем два узла с индексами $[[u_1v_1w_1]]$ и $[[u_2v_2w_2]]$ на узловой плоскости, проходящей через начало координат. Предположим, что выбранные узлы и начало координат не лежат на одной прямой. Это означает, что тройки их индексов $[[000]]$, $[[u_1v_1w_1]]$ и $[[u_2v_2w_2]]$ не пропорциональны друг другу. Координаты узлов с индексами $[[u_1v_1w_1]]$ и $[[u_2v_2w_2]]$ могут быть записаны в виде

$$\begin{aligned} x_1 &= u_1a, \quad y_1 = v_1b, \quad z_1 = w_1c \\ x_2 &= u_2a, \quad y_2 = v_2b, \quad z_2 = w_2c, \end{aligned} \tag{1.11}$$

где a, b, c — модули базисных векторов кристаллографической системы координат.

Как известно из аналитической геометрии, уравнение плоскости, проходящей через начало координат, можно записать в виде

$$Ax + By + Cz = 0, \tag{1.12}$$

где A, B, C — некоторые постоянные числа.

Подставляя в (1.12) координаты каждого из узлов (1.11), получим

$$\begin{aligned} Aau_1 + Bbv_1 + Ccw_1 &= 0 \\ Aau_2 + Bbv_2 + Ccw_2 &= 0. \end{aligned} \tag{1.13}$$

Будем рассматривать эти соотношения как систему линейных однородных уравнений относительно величин Aa, Bb и Cc. Выразим переменную Aa из первого уравнения (1.13):

$$Aa = -\frac{Bbv_1 + Ccw_1}{u_1}$$

и подставим во второе

$$-\frac{Bbv_1 + Ccw_1}{u_1}u_2 + Bbv_2 + Ccw_2 = 0.$$

После преобразований получим

$$Bb(u_1v_2 - u_2v_1) + Cc(w_2u_1 - w_1u_2) = 0.$$

Из последнего уравнения можно выразить отношение величин Bb и Cc:

$$\frac{Bb}{Cc} = \frac{w_1u_2 - w_2u_1}{u_1v_2 - u_2v_1} = \frac{\begin{vmatrix} w_1 & w_2 \\ u_1 & u_2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} u_1 & u_2 \\ v_1 & v_2 \end{vmatrix}}. \tag{1.14}$$

Аналогично можно получить выражения для отношений других пар неизвестных Aa, Bb и Cc. В общем виде все эти соотношения можно записать в виде пропорций

$$Aa : Bb : Cc = \begin{vmatrix} v_1 & v_2 \\ w_1 & w_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} w_1 & w_2 \\ u_1 & u_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} u_1 & u_2 \\ v_1 & v_2 \end{vmatrix}. \tag{1.15}$$

Определители в этих пропорциях составлены из индексов узлов решетки, которые при нашем выборе кристаллографической системы координат являются целыми числами. Поэтому и значения определителей тоже целые. Следовательно, можно записать пропорции (1.15) в краткой форме:

$$Aa : Bb : Cc = h : k : l, \tag{1.16}$$

где числа h, k, l — целые и взаимно простые (не имеющие общего множителя).

Далее, величины Aa, Bb, Cc в уравнении (1.12) можно, с учетом (1.11), заменить на произведения hu, kv, lw соответственно. Это дает нам уравнение для индексов $[[uvw]]$ любых узлов, располагающихся на плоскости:

$$hu + kv + lw = 0, \tag{1.17}$$

которое представляет собой уравнение узловой плоскости, проходящей через начало координат.

Произвольная точка кристаллического пространства с координатами x, y, z (не обязательно совпадающая с каким-либо узлом), принадлежащая этой плоскости, удовлетворяет уравнению

$$hx + ky + lz = 0. \tag{1.18}$$

Уравнения других узловых плоскостей, параллельных данной и не проходящих через начало координат, будут иметь вид

$$hu + kv + lw = p \tag{1.19}$$

или

$$hx + ky + lz = p, \tag{1.20}$$

где константа p определяет расстояние плоскости от начала координат.

Таким образом, тройка взаимно простых чисел h, k, l характеризует семейство взаимно параллельных узловых плоскостей. Эти числа называются *индексами плоскости* (или семейства параллельных плоскостей) и записываются внутри круглых скобок: (hkl).

В выражение, стоящее в левой части уравнения узловой плоскости (1.19), входят лишь целые числа. Следовательно, константа p в правой части (1.19) и (1.20) также должна быть целочисленной, т. е. принимать значения $p = \pm1, \pm2, \ldots$ Тогда уравнение

$$hx + ky + lz = 1 \tag{1.21}$$

описывает первую не проходящую через начало координат плоскость семейства.

Сформулируем геометрический смысл индексов плоскостей (hkl). Уравнение узловой плоскости, ближайшей к началу координат (1.21), преобразуем к виду уравнения плоскости в отрезках:

$$\frac{x}{1/h} + \frac{y}{1/k} + \frac{z}{1/l} = 1.$$

Отсюда видно, что индексы (hkl) обратно пропорциональны длинам отрезков, отсекаемых данной узловой плоскостью по координатным осям кристаллографической системы координат. Напомним, что координаты точек кристаллического пространства, в частности, индексы узлов мы представляем в безразмерном виде в долях модулей базисных векторов системы координат — т. е. модулей трансляций $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$.

Таким образом, если в качестве базисных векторов системы координат в кристаллическом пространстве выбраны любые трансляции решетки, являющиеся ребрами примитивного параллелепипеда, то координаты узлов и коэффициенты, характеризующие семейства узловых рядов и узловых плоскостей являются целыми числами. Мы убеждаемся, что аналитическая геометрия кристаллического пространства в этом случае является *целочисленной*.

1.4. Первая основная теорема решетчатой кристаллографии

В кристаллографии важное значение имеет следующая теорема:

Теорема 1.2. *Последовательные взаимно параллельные узловые плоскости с индексами* (hkl) *рассекают ребра* a, b, c *примитивного параллелепипеда соответственно на* h, k, l *частей, телесную диагональ — на* $h+k+l$ *частей, а диагонали граней — соответственно на* $k+l$, $l+h$ *и* $h+k$ *частей.*

Доказательство. Строгое доказательство данной теоремы достаточно длинно и может занять несколько страниц (см., например: Белов Н.В. Очерки по структурной кристаллографии и федоровским группам симметрии.—М.: Наука, 1986. 278 с.). Мы приведем упрощенное доказательство всех утверждений теоремы.

1. Выберем систему координат, взяв за базисные векторы элементарные трансляции **a**, **b**, **c**, расположенные по ребрам какого-либо примитивного параллелепипеда, и будем измерять координаты в единицах a, b, c, т. е. в долях модулей базисных векторов. Рассмотрим семейство узловых плоскостей с индексами (hkl) и запишем его уравнение (1.20):

$$hx + ky + lz = p.$$

Переменные x, y, z могут являться как координатами узлов кристаллической решетки, так и координатами других точек плоскости, не являющихся узлами решетки, и поэтому имеют не обязательно целочисленные значения.

Параметр p, как мы уже видели, может принимать значения из набора целых чисел, каждое из которых характеризует одну из плоскостей семейства. Запишем уравнения плоскостей семейства (hkl) в подробном виде:

$$\begin{aligned} hx + ky + lz &= 1 \\ hx + ky + lz &= 2 \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}$$

или в эквивалентной форме:

$$\begin{aligned} \frac{x}{1/h} + \frac{y}{1/k} + \frac{z}{1/l} &= 1 \\ \frac{x}{2/h} + \frac{y}{2/k} + \frac{z}{2/l} &= 1 \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned} \qquad (1.22)$$

Из аналитической геометрии известно, что уравнения (1.22) являются уравнениями плоскостей в отрезках. При этом данные

плоскости отсекают по координатной оси X отрезки, равные соответственно $1/h$, $2/h$, ..., по оси Y — отрезки $1/k$, $2/k$, ..., по оси Z — отрезки $1/l$, $2/l$, ... Отсюда следует, что на единичном отрезке оси X (отрезке с границами $[0;1]$) с осью X пересекутся

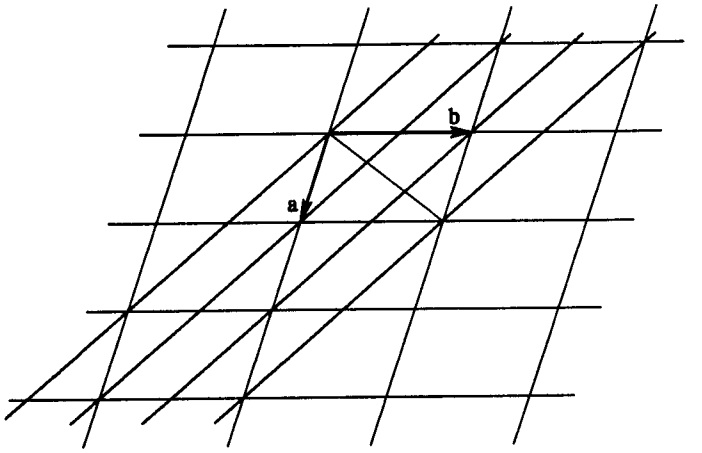


Рис. 1.6. Узловые плоскости (120), делящие ребра a и b элементарной ячейки на одну и две части соответственно, а диагональ (ab) — на три части

h плоскостей данного семейства. Аналогично, ось Y на единичном отрезке $[0;1]$ пересекут k плоскостей, а ось Z — l узловых плоскостей семейства (1.22).

На рис. 1.6 показано сечение ребер a, b примитивного параллелепипеда семейством узловых плоскостей (120).

2. Рассмотрим пересечения узловых плоскостей семейства (hkl) с диагональю координатной плоскости ab (т. е. плоскостью, содержащей базисные векторы **a** и **b**). Диагональ может быть представлена в виде системы двух уравнений:

$$\begin{aligned} x &= y \\ z &= 0, \end{aligned}$$

а условие пересечения этой диагонали и произвольной плоскости семейства (hkl) — в виде системы трех уравнений:

$$\begin{aligned} hx + ky + lz &= p \\ x &= y \\ z &= 0. \end{aligned} \qquad (1.23)$$

Координаты x и y, как и раньше, изменяются в пределах элементарной ячейки, т. е. принимают значения в пределах от 0 до 1.

Система (1.23) сводится к единственному уравнению

$$(h+k)x_p = p, \tag{1.24}$$

где x_p — координаты точек пересечения p-й плоскости из семейства (hkl) с заданной диагональю. Видно, что последнее уравнение имеет бесконечное множество решений, так как параметр p пробегает ряд значений 1, 2, ... Будем записывать решения уравнения (1.22) для последовательности увеличивающихся значений параметра p до тех пор, пока величина x_p не достигнет значения 1:

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{1}{h+k} \\ x_2 &= \frac{2}{h+k} \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned} \tag{1.25}$$

Нетрудно видеть, что x_p становится равной единице, когда величина $p = h + k$. Следовательно, имеется $h + k$ пересечений плоскостей семейства с диагональю ab (см. рис. 1.6). Аналогично теорема доказывается и для диагоналей двух других граней примитивного параллелепипеда.

3. Рассмотрим теперь пересечение семейства узловых плоскостей (hkl) с телесной диагональю элементарной ячейки. Уравнение телесной диагонали может быть записано в виде

$$x = y = z.$$

Условие пересечения телесной диагонали с плоскостями семейства (hkl) запишем в виде системы уравнений

$$\begin{aligned} hx + ky + lz &= p \\ x &= y = z. \end{aligned} \tag{1.26}$$

Решая данную систему, выразим координаты x_p точек пересечения:

$$x_p = \frac{p}{h+k+l}, \tag{1.27}$$

где параметр p пробегает ряд значений 1, 2, 3, ...

Как и выше, будем увеличивать значение параметра p (при заданных h, k, l) до тех пор, пока координата x_p не достигнет единицы. Ясно, что это произойдет при $p = h + k + l$. Следовательно, имеется $h + k + l$ пересечений плоскостей семейства с телесной диагональю. Теорема доказана.

Доказанная теорема называется *Первой основной теоремой решетчатой кристаллографии.*

Заметим, что узловые плоскости в общем случае не проходят одновременно через узлы решетки, лежащие на координатных осях. Уравнение ближайшей от начала координат плоскости семейства (hkl), которая проходит через узлы, лежащие на всех трех координатных узловых рядах, будет иметь вид

$$hx + ky + lz = p,$$

где $p = h \cdot k \cdot l$.

В качестве примера использования доказанной теоремы проведем вычисление важнейшей характеристики семейства параллельных узловых плоскостей с индексами (hkl) — межплоскостного расстояния между соседними плоскостями d_{hkl} в случае ортого-

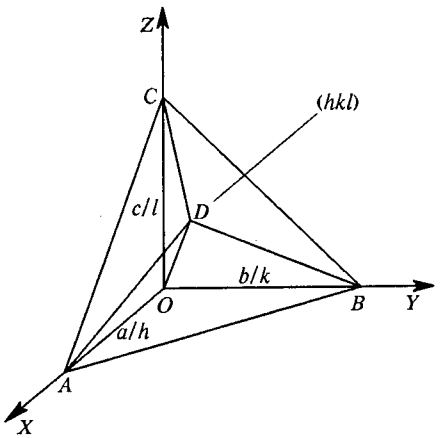


Рис. 1.7. К выводу формулы для межплоскостного расстояния в ортогональных решетках

нальной кристаллографической системы координат. Пусть ABC — плоскость семейства (hkl), ближайшая к началу координат O (см. рис. 1.7). Восстановим из начала координат к плоскости ABC перпендикуляр OD, длина которого равна кратчайшему расстоянию между плоскостью ABC и плоскостью этого же семейства, проходящей через начало координат. Иначе говоря, длина OD равна искомому межплоскостному расстоянию d_{hkl}. Согласно Первой основной теореме решетчатой кристаллографии получаем длины отрезков, отсекаемых плоскостью ABC на координатных осях: $OA = a/h$, $OB = b/k$, $OC = c/l$.

Пусть отрезок OD составляет с осями ортогональной системы координат углы φ, ψ и η. Тогда можно записать следующие вы-

ражения для косинусов этих углов:

$$\cos\varphi = \frac{OD}{OA} = \frac{d_{hkl}}{a/h} = d_{hkl}\frac{h}{a}$$
$$\cos\psi = \frac{OD}{OB} = \frac{d_{hkl}}{b/k} = d_{hkl}\frac{k}{b} \qquad (1.28)$$
$$\cos\eta = \frac{OD}{OC} = \frac{d_{hkl}}{c/l} = d_{hkl}\frac{l}{c}.$$

Как известно, косинусы углов между прямой, проходящей через начало ортогональной системы координат, и координатными осями численно равны проекциям единичного вектора, направленного вдоль данной прямой (так называемые *направляющие косинусы*). Следовательно, сумма квадратов направляющих косинусов (1.28) равна единице:

$$\cos^2\varphi + \cos^2\psi + \cos^2\eta = 1. \qquad (1.29)$$

Из уравнений (1.28), с учетом соотношения (1.29), получаем общее выражение для расчета межплоскостного расстояния:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}. \qquad (1.30)$$

В тех случаях, когда геометрия кристаллического пространства определяет неортогональную кристаллографическую систему координат, для расчетов межплоскостных расстояний является более удобным другой метод, основанный на понятии обратной решетки, который будет рассмотрен в следующем параграфе.

1.5. Обратная решетка

Описание кристаллического пространства с помощью решетки отражает важнейшее свойство кристаллов — инвариантность кристаллических структур относительно параллельных переносов. Вместе с тем многие свойства кристаллов, прежде всего, определяющие дифракцию рентгеновских и электронных волн на кристаллах, удобнее описывать с помощью так называемой *обратной решетки*. Кроме того, обратная решетка позволяет значительно упростить решение задач аналитической геометрии кристаллического пространства.

Пусть $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ — векторы элементарных трансляций, которые составляют друг с другом углы α, β, γ. Введем формально три вектора $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$ следующим образом:

$$\mathbf{a}^* = \frac{[\mathbf{bc}]}{V}, \quad \mathbf{b}^* = \frac{[\mathbf{ca}]}{V}, \quad \mathbf{c}^* = \frac{[\mathbf{ab}]}{V}, \qquad (1.31)$$

где $V = (\mathbf{a}[\mathbf{bc}])$ — объем параллелепипеда, построенного на этих трансляциях. Определенные выражениями (1.31) векторы $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$ называются *базисными векторами обратной решетки* в отличие от базисных векторов прямой решетки $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$. Из определения нетрудно видеть, что введенные базисные векторы обратной решетки имеют размерность обратной длины, что и оправдывает принятое название.

Построим теперь на векторах $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$ множество векторов вида

$$\mathbf{H}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*, \qquad (1.32)$$

где все h, k, l — всевозможные целые числа. Это множество формально можно рассматривать как некоторую решетку, которая называется *обратной решеткой*. Любой вектор вида (1.32) называется *вектором обратной решетки*. Множество точек пространства, полученных из некоторой исходной точки всеми векторами обратной решетки, называется множеством *узлов обратной решетки*.

Подчеркнем, что в отличие от кристаллической решетки узлы обратной решетки не являются взаимно гомологичными точками, и векторы обратной решетки не представляют собой трансляций.

Из определения векторов обратной решетки следует, что вектор $\mathbf{a}^*$ перпендикулярен векторам $\mathbf{b}$ и $\mathbf{c}$, вектор $\mathbf{b}^*$ перпендикулярен векторам $\mathbf{a}$ и $\mathbf{c}$, вектор $\mathbf{c}^*$ перпендикулярен векторам $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$. Также непосредственно из определения (1.31) вытекают следующие полезные соотношения между базисными векторами прямой $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ и обратной $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$ решеток:

$$(\mathbf{aa}^*) = (\mathbf{bb}^*) = (\mathbf{cc}^*) = 1,$$
$$(\mathbf{ab}^*) = (\mathbf{ac}^*) = (\mathbf{ba}^*) = (\mathbf{bc}^*) = (\mathbf{ca}^*) = (\mathbf{cb}^*) = 0. \qquad (1.33)$$

Обозначим углы между векторами $\mathbf{b}^*$ и $\mathbf{c}^*$, $\mathbf{a}^*$ и $\mathbf{c}^*$, $\mathbf{a}^*$ и $\mathbf{b}^*$ буквами α^*, β^*, γ^* соответственно. Модули базисных векторов $a^* = |\mathbf{a}^*|$, $b^* = |\mathbf{b}^*|$, $c^* = |\mathbf{c}^*|$ и углы α^*, β^*, γ^* называются *параметрами обратной решетки*.

Связь между модулями базисных векторов прямой и обратной решетки может быть получена непосредственно из определения (1.31). Воспользуемся теоремой векторной алгебры, которая гласит, что квадрат векторного произведения может быть представлен разностью произведения квадратов модулей и квадрата скалярного произведения перемножаемых векторов. Так, например, возводя в квадрат первый вектор из (1.31) и используя формулу (1.9), получим

$$\mathbf{a}^{*2} = \frac{b^2c^2 - (\mathbf{bc})^2}{V^2} = \frac{b^2c^2(1-\cos^2\alpha)}{V^2} = \frac{\sin^2\alpha}{a^2\xi^2}, \qquad (1.34)$$

где

$$\xi^2 = 1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma. \qquad (1.34a)$$

Следовательно, модули базисных векторов обратной решетки имеют вид

$$a^* = \frac{\sin\alpha}{a\xi}, \quad b^* = \frac{\sin\beta}{b\xi}, \quad c^* = \frac{\sin\gamma}{c\xi}. \qquad (1.35)$$

Пары векторов $\mathbf{a}$ и $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}$ и $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}$ и $\mathbf{c}^*$ в общем случае неколлинеарны. Однако в случае ортогональной кристаллической решетки синусы углов α, β, γ и параметр ξ равны единице, пары векторов $\mathbf{a}$ и $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}$ и $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}$ и $\mathbf{c}^*$ взаимно коллинеарны, а модули базисных векторов обратной решетки взаимно обратны соответствующим базисным векторам прямой решетки:

$$a^* = \frac{1}{a}, \quad b^* = \frac{1}{b}, \quad c^* = \frac{1}{c}. \qquad (1.36)$$

Связь между углами α^*, β^*, γ^* в обратной решетке и углами α, β, γ в прямой решетке целесообразно записать с помощью тригонометрических функций. При этом используем следующую теорему векторной алгебры о скалярном произведении двух векторных произведений: для любых векторов $\mathbf{A}$, $\mathbf{B}$, $\mathbf{C}$, $\mathbf{D}$ справедливо соотношение

$$([\mathbf{AB}])([\mathbf{CD}]) = (\mathbf{AC})(\mathbf{BD}) - (\mathbf{AD})(\mathbf{BC}).$$

Косинус угла между векторами $\mathbf{a}^*$ и $\mathbf{b}^*$ выразится как

$$\cos\gamma^* = \frac{\mathbf{a}^*\mathbf{b}^*}{a^*b^*} = \frac{([\mathbf{bc}]\,[\mathbf{ca}])}{V^2a^*b^*} = \frac{(\mathbf{bc})(\mathbf{ca}) - (\mathbf{ba})c^2}{(abc)^2\xi^2a^*b^*} =$$

$$= \frac{abc^2(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma)ab\xi^2}{(abc)^2\xi^2\sin\alpha\sin\beta} = \frac{\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma}{\sin\alpha\sin\beta}. \qquad (1.37)$$

Аналогично можно записать:

$$\cos\alpha^* = \frac{\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha}{\sin\beta\sin\gamma}, \quad \cos\beta^* = \frac{\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta}{\sin\gamma\sin\alpha}. \qquad (1.38)$$

На базисных векторах $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$ можно построить элементарную ячейку в обратной решетке аналогично построению, выполненному в прямой кристаллической решетке.

В ортогональной кристаллической решетке все углы элементарной ячейки прямые ($\alpha = \beta = \gamma = 90°$). Из (1.37) и (1.38) следует, что в этом случае углы в элементарной ячейке обратной решетки тоже прямые ($\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90°$), т. е. обратная решетка является также ортогональной.

В неортогональных кристаллических решетках возможны различные варианты взаиморасположения векторов $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$ и $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$.

Например, пусть $\alpha = \beta = 90°$, $\gamma \neq 90°$ и $a \neq b \neq c$. Тогда вектор $\mathbf{c}^* = [\mathbf{ab}]/(\mathbf{a}[\mathbf{bc}])$ параллелен вектору $\mathbf{c}$, но вектор $\mathbf{a}^*$ не параллелен $\mathbf{a}$, и $\mathbf{b}^*$ не параллелен $\mathbf{b}$. Из (1.37) видно, что в данном случае $\cos\gamma^* = -\cos\gamma$, и, следовательно, $\gamma^* = 180° - \gamma$. На рис. 1.8 для

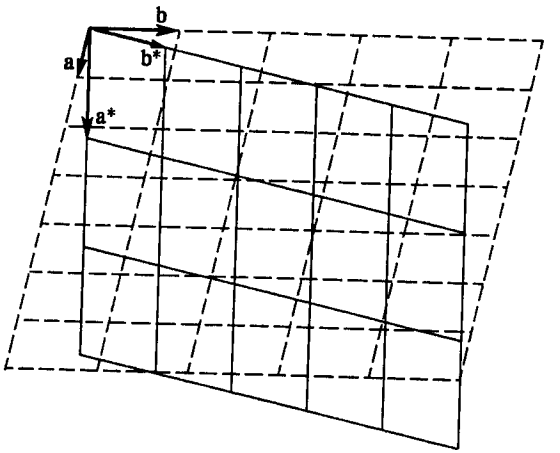


Рис. 1.8. Взаимное расположение базисных векторов и узлов прямой и обратной решеток в координатной плоскости (ab) при $\alpha = \beta = 90°$, $\gamma \neq 90°$ и $a \neq b \neq c$

рассмотренного случая схематически показано взаимное расположение узлов прямой и обратной решеток в плоскости (ab).

Зная параметры обратной решетки (a^*, b^*, c^* и α^*, β^*, γ^*), можно вычислить объем элементарной ячейки в обратной решетке V^* аналогично тому, как это было сделано для объема элементарной ячейки в прямом кристаллическом пространстве в § 1.2:

$$(V^*)^2 = \begin{vmatrix} (\mathbf{a}^*\mathbf{a}^*) & (\mathbf{a}^*\mathbf{b}^*) & (\mathbf{a}^*\mathbf{c}^*) \\ (\mathbf{b}^*\mathbf{a}^*) & (\mathbf{b}^*\mathbf{b}^*) & (\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*) \\ (\mathbf{c}^*\mathbf{a}^*) & (\mathbf{c}^*\mathbf{b}^*) & (\mathbf{c}^*\mathbf{c}^*) \end{vmatrix} \qquad (1.39)$$

или

$$V^* = a^*b^*c^*\sqrt{1 - \cos^2\alpha^* - \cos^2\beta^* - \cos^2\gamma^* + 2\cos\alpha^*\cos\beta^*\cos\gamma^*}. \qquad (1.40)$$

Непосредственно можно убедиться, что произведение объемов элементарных ячеек соответственно в прямом и обратном пространствах равно единице:

$$V \cdot V^* = 1. \qquad (1.41)$$

Иногда высказывается мнение, что в отличие от обычной кристаллической решетки (прямой решетки) обратная решетка является неким искусственным построением, имеющим довольно условное отношение к физической реальности. Заметим, однако, что прямая кристаллическая решетка также является абстрактной моделью, идеализирующей одно из свойств кристаллического пространства (трансляционную инвариантность), и используется для решения целого ряда задач геометрической кристаллографии, кристаллофизики и физики твердого тела. Аналогично, обратная решетка есть некоторая модель, позволяющая описывать, например, взаимодействие кристалла с излучением. В этом смысле совершенно бесполезно говорить о том, какая решетка «реальнее». И прямая кристаллическая решетка, и обратная решетка — обе равноправны как геометрические абстракции для описания физических свойства кристаллов.

1.6. Вторая основная теорема решетчатой кристаллографии. Некоторые расчетные формулы аналитической геометрии кристаллического пространства

Фундаментальное значение для различных приложений обратной решетки имеет теорема, которую иногда называют *Второй основной теоремой решетчатой кристаллографии.*

Рассмотрим семейство узловых плоскостей с индексами (hkl) и вектор обратной решетки с компонентами (hkl), т. е. $\mathbf{H}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$.

Теорема 1.3. *Вектор* $\mathbf{H}_{hkl}$ *перпендикулярен семейству плоскостей с индексами* (hkl), *а его модуль обратно пропорционален расстоянию между соседними плоскостями данного семейства*:

$$|\mathbf{H}_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}}. \tag{1.42}$$

Доказательство. Пусть векторы трансляций $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ — базисные векторы кристаллографической системы координат в кристаллическом пространстве, которые образуют ребра примитивного параллелепипеда. Построим узловую плоскость из семейства (hkl), ближайшую к началу координат (рис. 1.9).

1. Введем векторы $\mathbf{a}/h$, $\mathbf{b}/k$, $\mathbf{c}/l$, параллельные векторам $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$, модули которых равны отрезкам, отсекаемым построенной узловой плоскостью (hkl) на координатных осях. Обозначим через A, B, C точки пересечения узловой плоскости с координатными осями. Определим вектор $\overrightarrow{BA} = \mathbf{a}/h - \mathbf{b}/k$, который по построению лежит в данной узловой плоскости. Найдем скалярное произведение вектора $\overrightarrow{BA}$ и вектора обратной решетки $\mathbf{H}_{hkl}$, используя

соотношения (1.33):

$$(\mathbf{H}_{hkl} \cdot \overrightarrow{BA}) = \left(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*, \frac{\mathbf{a}}{h} - \frac{\mathbf{b}}{k}\right) =$$
$$= \left(\frac{h}{h}(\mathbf{a}\mathbf{a}^*) - \frac{k}{k}(\mathbf{b}\mathbf{b}^*) + \frac{k}{h}(\mathbf{a}\mathbf{b}^*) + \right.$$
$$\left. + \frac{l}{h}(\mathbf{c}^*\mathbf{a}) - \frac{h}{k}(\mathbf{a}^*\mathbf{b}) - \frac{l}{k}(\mathbf{c}^*\mathbf{b})\right) = 0.$$

Это означает, что вектор $\overrightarrow{BA}$ перпендикулярен вектору обратной решетки $\mathbf{H}_{hkl}$.

Теперь определим вектор $\overrightarrow{CB} = \mathbf{b}/k - \mathbf{c}/l$, который лежит в той же узловой плоскости, вычислим скалярное произведение векторов $\overrightarrow{CB}$ и $\mathbf{H}_{hkl}$ и убедимся, аналогично предыдущему, что оно

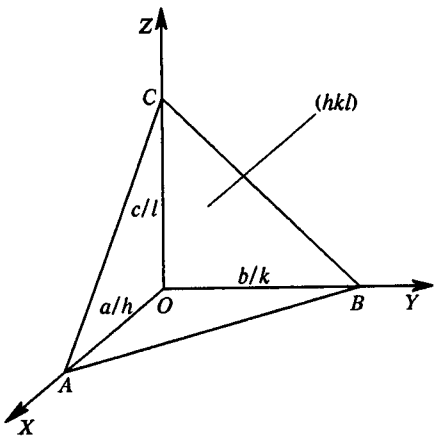


Рис. 1.9. К доказательству первого положения Второй основной теоремы решетчатой кристаллографии

также равно нулю. Это означает, что вектор обратной решетки $\mathbf{H}_{hkl}$ перпендикулярен также и вектору $\overrightarrow{CB}$. Следовательно, вектор обратной решетки $\mathbf{H}_{hkl}$ перпендикулярен рассматриваемой узловой плоскости ABC (см. рис. 1.9) и всем остальным плоскостям семейства (hkl).

2. Для доказательства второго положения теоремы построим n-ю плоскость (считая от начала координат) семейства узловых плоскостей (hkl) и зафиксируем на ней некоторый произвольный узел P с индексами $[[uvw]]$, характеризующийся радиус-вектором $\mathbf{R}$.

Так как начало координат выбрано в узле [[000]], то $\mathbf{R}$ является вектором трансляции (рис. 1.10).

Радиус-вектор $\mathbf{R}$ можно выразить через индексы узла P:

$$\mathbf{R} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}. \tag{1.43}$$

Восстановим из начала координат к данной узловой плоскости перпендикуляр OM, длина которого равна n межплоскостным расстояниям, т. е. nd_{hkl}. Уравнение рассматриваемой узловой плоскости можно записать как равенство проекции радиус-вектора $\mathbf{R}$ на направление перпендикуляра OM и длины отрезка OM:

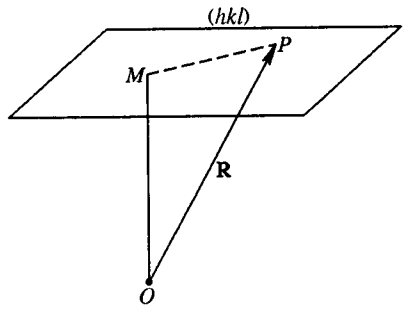


Рис. 1.10. К доказательству второго положения Второй основной теоремы решетчатой кристаллографии

$$\text{Пр}_{OM}\mathbf{R} = nd_{hkl}. \tag{1.44}$$

В силу выше доказанного первого положения теоремы, нормаль к плоскостям семейства узловых поверхностей с индексами (hkl) параллельна вектору обратной решетки $\mathbf{H}_{hkl}$. Поэтому проекцию $\text{Пр}_{OM}\mathbf{R}$ можно записать в виде скалярного произведения:

$$\text{Пр}_{OM}\mathbf{R} = \left(\frac{\mathbf{H}_{hkl}}{|\mathbf{H}_{hkl}|}, \mathbf{R}\right). \tag{1.45}$$

Тогда уравнение (1.44) примет вид

$$\left(\frac{\mathbf{H}_{hkl}}{|\mathbf{H}_{hkl}|}, \mathbf{R}\right) = nd_{hkl}. \tag{1.46}$$

Подставим в левую часть (1.46) выражения для векторов (1.32) и (1.43) и вычислим скалярное произведение:

$$\left(\frac{\mathbf{H}_{hkl}}{|\mathbf{H}_{hkl}|}, \mathbf{R}\right) = \frac{1}{|\mathbf{H}_{hkl}|}(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*, u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}) = \frac{1}{|\mathbf{H}_{hkl}|}(hu + kv + lw). \tag{1.47}$$

Согласно (1.19), уравнение данной узловой плоскости может быть записано в виде

$$hu + kv + lw = n. \tag{1.48}$$

Подставляя (1.48) в скалярное произведение (1.47), а затем (1.47) в уравнение (1.46), получим соотношение (1.42). Теорема доказана.

На основе доказанной теоремы мы можем теперь получить универсальную формулу для расчета межплоскостного расстояния семейства узловых плоскостей с заданными индексами (hkl).

Согласно теореме 1.3 квадрат обратного межплоскостного расстояния представляется следующим скалярным произведением:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = (\mathbf{H}_{hkl}\mathbf{H}_{hkl}) = h^2a^{*2} + k^2b^{*2} + l^2c^{*2} + 2hka^*b^*\cos\gamma^* + 2hla^*c^*\cos\beta^* + 2klb^*c^*\cos\alpha^*. \tag{1.49}$$

Здесь, как и выше, α^*, β^*, γ^* — углы между базисными векторами обратной решетки $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$.

Подставив в (1.49) выражения для модулей базисных векторов обратной решетки (1.35) и для косинусов углов между ними из (1.37) и (1.38), получаем

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\xi^2}\left(\left\{\frac{h^2}{(a/\sin\alpha)^2}\right\} + \left\{\frac{k^2}{(b/\sin\beta)^2}\right\} + \left\{\frac{l^2}{(c/\sin\gamma)^2}\right\} + 2\frac{hk}{ab}(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma) + 2\frac{lh}{ca}(\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta) + 2\frac{kl}{bc}(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha)\right), \tag{1.50}$$

где параметр ξ определен формулой (1.34а).

Формула (1.50) справедлива для кристаллов с любой геометрией решетки. В частных случаях, когда параметры a, b, c равны друг другу или углы между ребрами элементарного параллелепипеда прямые, выражение (1.50) значительно упрощается. Так, для случая кристаллической решетки с одинаковыми параметрами $a = b = c$ и прямыми углами ($\alpha = \beta = \gamma = 90°$) формула (1.50) принимает вид

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}.$$

Доказанные теоремы 1.1–1.3 дают возможность записать и другие основные формулы аналитической геометрии кристаллической решетки. Приведем некоторые из них.

Период идентичности узлового ряда. Периодом идентичности P_{Id} узлового ряда называется расстояние между двумя ближайшими узлами данного ряда. Пусть $[uvw]$ — индексы узлового ряда. Напомним, что числа u, v, w представляют собой индексы ближайшего к началу координат узла данного ряда. Поэтому период идентичности P_{Id} равен модулю радиус-вектора первого от начала координат узла, лежащего на данном узловом ряду:

$$P_{\mathrm{Id}} = |\mathbf{R}_{uvw}| = \sqrt{\mathbf{R}_{uvw}\mathbf{R}_{uvw}}.$$

Учитывая выражение для радиус-вектора (1.43), получим для произвольных значений углов α, β, γ

$$P_{\mathrm{Id}} = \sqrt{u^2a^2 + v^2b^2 + w^2c^2 + 2uvab\cos\gamma + 2uwac\cos\beta + 2vwbc\cos\alpha}. \tag{1.51}$$

Для ортогональной решетки формула (1.51) упрощается:

$$P_{\mathrm{Id}} = \sqrt{u^2a^2 + v^2b^2 + w^2c^2}.$$

Угол между двумя узловыми рядами. Пусть $[u_1v_1w_1]$ и $[u_2v_2w_2]$ — индексы двух узловых рядов, угол между которыми мы хотим найти. Так как направление любого узлового ряда задается радиус-вектором типа (1.43), то искомый угол φ равен углу между следующими радиус-векторами:

$$\mathbf{R}_1 = u_1\mathbf{a} + v_1\mathbf{b} + w_1\mathbf{c} \quad \text{и} \quad \mathbf{R}_2 = u_2\mathbf{a} + v_2\mathbf{b} + w_2\mathbf{c}. \tag{1.52}$$

Угол между векторами $\mathbf{R}_1$ и $\mathbf{R}_2$ вычисляется через их скалярное произведение:

$$\cos\varphi = \frac{(\mathbf{R}_1\mathbf{R}_2)}{|\mathbf{R}_1||\mathbf{R}_2|}. \tag{1.53}$$

Величина косинуса угла φ получается подстановкой в выражение (1.53) конкретных выражений для векторов $\mathbf{R}_1$ и $\mathbf{R}_2$

Угол между двумя узловыми плоскостями. Угол между двумя произвольными плоскостями определим как угол между нормалями к этим плоскостям. Пусть нам даны две узловые плоскости с индексами $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$. Из теоремы 1.3 следует, что искомый угол φ равен углу между векторами обратной решетки с теми же индексами, т. е.

$$\cos\varphi = \frac{(\mathbf{H}_1\mathbf{H}_2)}{|\mathbf{H}_1||\mathbf{H}_2|}, \tag{1.54}$$

где $\mathbf{H}_1$ и $\mathbf{H}_2$ — векторы обратной решетки, перпендикулярные данным узловым плоскостям

$$\mathbf{H}_1 = h_1\mathbf{a}^* + k_1\mathbf{b}^* + l_1\mathbf{c}^*, \quad \mathbf{H}_2 = h_2\mathbf{a}^* + k_2\mathbf{b}^* + l_2\mathbf{c}^*. \tag{1.55}$$

Из уравнения (1.54) следует также простое условие перпендикулярности двух плоскостей:

$$(\mathbf{H}_1\mathbf{H}_2) = 0. \tag{1.56}$$

Угол между узловой плоскостью и узловым рядом. Направление узлового ряда можно задать радиус-вектором типа (1.43), а ориентацию узловой плоскости — нормальным к ней вектором обратной решетки. Тогда для угла ψ между узловым рядом и нормалью к плоскости получаем следующее уравнение:

$$\cos\psi = \frac{(\mathbf{RH})}{|\mathbf{R}||\mathbf{H}|}.$$

Записывая выражения для обоих векторов $\mathbf{R} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ и $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$, получаем

$$\cos\psi = \frac{hu + kv + lw}{|\mathbf{R}||\mathbf{H}|}. \tag{1.57}$$

Представляют интерес частные случаи $\cos\psi = 1$, т. е. условие перпендикулярности узлового ряда и узловой плоскости, и $\cos\psi = 0$, т. е. условие параллельности узлового ряда и узловой плоскости. Условие взаимной перпендикулярности ряда и плоскости запишется в виде

$$hu + kv + lw = |\mathbf{R}||\mathbf{H}|.$$

Условие параллельности узлового ряда и узловой плоскости будет рассмотрено в следующем параграфе.

1.7. Условие параллельности узлового ряда и узловой плоскости. Закон зон

В различных задачах кристаллографии и физики твердого тела большое значение имеет множество узловых плоскостей, параллельных некоторому узловому ряду. Такое множество называется *зоной плоскостей*, а соответствующий узловой ряд — *осью зоны*. В качестве геометрического образа зоны плоскостей можно представить раскрытую книгу, страницы которой соответствуют узловым плоскостям, а линия переплета соответствует оси зоны (рис. 1.11).

С зонами плоскостей мы встречаемся при описании дифракции рентгеновских лучей на кристаллах. Внешнюю огранку кристалла

можно представить как совокупность зон граней, каждая из которых параллельна некоторой узловой плоскости кристалла.

В кристаллическом пространстве содержится бесконечное количество узловых плоскостей, параллельных заданной плоскости и заданному узловому ряду. Поэтому можно построить бесконечное количество зон из узловых плоскостей, параллельных плоскостям одной заданной зоны. Иначе говоря, кристаллическая решетка может быть представлена в виде бесконечной совокупности эквивалентных зон плоскостей, оси которых взаимно параллельны и связаны друг с другом векторами трансляции решетки. Среди этого множества всегда найдется зона, ось которой проходит через данный узел.

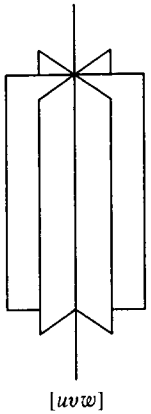


Рис. 1.11. Зона плоскостей в кристаллическом пространстве

Найдем соотношение между индексами узловых плоскостей, принадлежащих зоне, и индексами узлового ряда, являющегося ее осью. Запишем сначала условие параллельности узлового ряда с индексами $[uvw]$ и узловой плоскости с индексами (hkl) или, что то же самое, условие перпендикулярности узлового ряда и вектора обратной решетки $\mathbf{H}_{hkl}$:

$$hu + kv + lw = 0. \qquad (1.58)$$

Таким образом, мы получили условие того, что плоскость с индексами (hkl) принадлежит зоне с осью, которая имеет индексы $[uvw]$. Заметим, что полученное уравнение всегда имеет решения, а это означает, что любые две узловые плоскости всегда пересекаются по некоторому узловому ряду.

Соотношение между индексами плоскостей и осью зоны было получено эмпирически в 1804 г. известным немецким кристаллографом Х.С. Вейсом в ходе исследования внешней огранки кристаллов. Закон зон Вейса традиционно формулируется в виде двух положений:

1. Если во внешней огранке кристалла существуют или возможны грани с индексами (h_1, k_1, l_1) и (h_2, k_2, l_2), то они пересекаются по действительному или возможному ребру с индексами $[uvw]$.

2. Если во внешней огранке кристалла существуют или возможны два ребра с индексами $[u_1, v_1, w_1]$ и $[u_2, v_2, w_2]$, то через эти ребра проходит действительная или возможная грань (hkl).

Индексы оси зоны узловых плоскостей однозначно определяют все множество плоскостей данной зоны. Одной из задач геометрической кристаллографии является нахождение индексов оси зоны $[uvw]$, если известны индексы двух произвольных плоскостей, принадлежащих данной зоне.

Пусть $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$ — индексы двух плоскостей, принадлежащих одной и той же зоне. Ось зоны может быть представлена как линия пересечения этих плоскостей, а ее индексы получены как решение системы уравнений

$$h_1u + k_1v + l_1w = 0, \quad h_2u + k_2v + l_2w = 0. \qquad (1.59)$$

Однородная система двух уравнений (1.59) относительно трех неизвестных u, v, w имеет бесконечное множество решений, что отражает тот факт, что индексы узлового ряда определены с точностью до постоянного множителя. Решения этой системы могут быть записаны в виде следующих пропорций:

$$u : v : w = (k_1l_2 - k_2l_1) : (h_2l_1 - h_1l_2) : (h_1k_2 - h_2k_1).$$

Если в качестве решений системы (1.59) взять лишь взаимно простые целые числа $[uvw]$, то искомые индексы выразятся как

$$u = (k_1l_2 - k_2l_1), \quad v = (h_2l_1 - h_1l_2), \quad w = (h_1k_2 - h_2k_1). \qquad (1.60)$$

Эти решения можно представить в виде следующего мнемонического правила. Запишем дважды индексы каждой из плоскостей зоны в двух строчках, расположенных одна под другой. Первый и последний столбцы получившейся таблицы отделим вертикальными линиями и отбросим. Построенная таким способом таблица будет иметь вид

$$\begin{array}{c|cccc|c} h_1 & k_1 & l_1 & h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 & h_2 & k_2 & l_2 \end{array}. \qquad (1.61)$$

Индекс u оси зоны может быть получен как значение определителя, составленного из первого и второго столбцов полученной таблицы, индекс v — как значение определителя, составленного из второго и третьего столбцов и, наконец, для получения индекса w необходимо рассчитать значение определителя, составленного из третьего и четвертого столбцов таблицы (1.61). Доказательство проводится сравнением полученных определителей с выражениями (1.60). Второе положение доказывается аналогично первому.

В качестве примера найдем индексы оси зоны, в которую входят плоскости с индексами (110) и (111). Это означает, что мы должны найти индексы узлового ряда, по которому пересекаются эти две плоскости. Запишем таблицу (1.61) для рассматриваемого случая:

$$\begin{array}{c|cccc|c} 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{array}.$$

Проводя вычисления определителей выше описанным способом, получаем: $u = 1$, $v = -1$, $w = 0$. Это значит, что ось зоны задается тройкой индексов $[1\ -1\ 0]$. Записывая, как это принято

в кристаллографии, знак индекса над соответствующей цифрой, получаем окончательно искомые индексы оси зоны: $[1\bar{1}0]$.

Запишем условие того, что три узловые плоскости принадлежат одной зоне, в виде однородной системы уравнений

$$\begin{aligned} h_1x + k_1y + l_1z &= 0 \\ h_2x + k_2y + l_2z &= 0 \\ h_3x + k_3y + l_3z &= 0. \end{aligned}$$

Эта система имеет нетривиальное решение лишь в том случае, если определитель равен нулю, т. е.

$$\begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{vmatrix} = 0. \qquad (1.62)$$

Уравнение (1.62) носит название условия таутозональности.

1.8. Преобразование координат точек и индексов узловых плоскостей кристаллического пространства при изменении базиса кристаллографической системы координат

Очень часто бывает необходимо решить задачу перехода от одного кристаллографического базиса к другому. Выбор других трансляций в качестве базисных векторов кристаллографической системы координат приводит как к изменению координат точек кристаллического пространства, в частности, индексов узлов решетки, так и к изменению индексов узловых плоскостей. Такая задача возникает, например, при выборе новой элементарной ячейки. Запишем выражения, связывающие координаты точек и индексы плоскостей в разных кристаллографических базисах.

Допустим, что мы переходим от некоторой кристаллографической системы координат с базисными векторами $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ к другой, «новой» кристаллографической системе с базисными векторами $\mathbf{A}$, $\mathbf{B}$, $\mathbf{C}$. Тогда точка, имевшая в базисе $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ координаты x, y, z, в базисе $\mathbf{A}$, $\mathbf{B}$, $\mathbf{C}$ будет иметь координаты X, Y, Z.

Разложим каждый вектор базиса $\mathbf{A}$, $\mathbf{B}$, $\mathbf{C}$ по базису $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$:

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= \alpha_{11}\mathbf{a} + \alpha_{12}\mathbf{b} + \alpha_{13}\mathbf{c} \\ \mathbf{B} &= \alpha_{21}\mathbf{a} + \alpha_{22}\mathbf{b} + \alpha_{23}\mathbf{c} \\ \mathbf{C} &= \alpha_{31}\mathbf{a} + \alpha_{32}\mathbf{b} + \alpha_{33}\mathbf{c}. \end{aligned} \qquad (1.63)$$

Матрица

$$\alpha_{ij} = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix}$$

однозначно характеризует данное разложение.

Аналогично каждый вектор базиса $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ можно разложить по базису $\mathbf{A}$, $\mathbf{B}$, $\mathbf{C}$:

$$\begin{aligned} \mathbf{a} &= \beta_{11}\mathbf{A} + \beta_{12}\mathbf{B} + \beta_{13}\mathbf{C} \\ \mathbf{b} &= \beta_{21}\mathbf{A} + \beta_{22}\mathbf{B} + \beta_{23}\mathbf{C} \\ \mathbf{c} &= \beta_{31}\mathbf{A} + \beta_{32}\mathbf{B} + \beta_{33}\mathbf{C}. \end{aligned} \qquad (1.64)$$

Это обратное преобразование характеризуется матрицей

$$\beta_{ij} = \begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{31} & \beta_{32} & \beta_{33} \end{pmatrix}.$$

Очевидно, что матрицы α_{ij} и β_{ij} являются взаимно обратными, т. е. их произведение равно единичной матрице. Детерминанты матриц α_{ij} и β_{ij} представляют собой отношения объемов элементарных ячеек, построенных на векторах трансляций $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ и $\mathbf{A}$, $\mathbf{B}$, $\mathbf{C}$.

Обозначим $\mathbf{r}(x, y, z)$ и $\mathbf{R}(X, Y, Z)$ — координаты некоторой точки кристаллического пространства в базисах $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ и $\mathbf{A}$, $\mathbf{B}$, $\mathbf{C}$ соответственно. Для того чтобы получить соотношение между координатами точки в разных базисах, запишем разложения для радиус-векторов этой точки по векторам $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ и $\mathbf{A}$, $\mathbf{B}$, $\mathbf{C}$, а затем приравняем их:

$$\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c} = X\mathbf{A} + Y\mathbf{B} + Z\mathbf{C} = \mathbf{R}. \qquad (1.65)$$

Подставим в это уравнение вместо векторов $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ их разложения по базису $\mathbf{A}$, $\mathbf{B}$, $\mathbf{C}$, которые выражаются через матрицы β_{ij}. Сгруппировав слагаемые при $\mathbf{A}$, $\mathbf{B}$, $\mathbf{C}$ в левой и правой частях равенства, а затем приравнивая множители при одинаковых векторах, получим выражения «новых» координат через «старые»:

$$\begin{aligned} X &= \beta_{11}x + \beta_{21}y + \beta_{31}z \\ Y &= \beta_{12}x + \beta_{22}y + \beta_{32}z \\ Z &= \beta_{13}x + \beta_{23}y + \beta_{33}z. \end{aligned} \qquad (1.66)$$

Аналогично можно получить обратную связь «старых» координат через «новые»:

$$\begin{aligned} x &= \alpha_{11}X + \alpha_{21}Y + \alpha_{31}Z \\ y &= \alpha_{12}X + \alpha_{22}Y + \alpha_{32}Z \\ z &= \alpha_{13}X + \alpha_{23}Y + \alpha_{33}Z. \end{aligned} \qquad (1.67)$$

Следовательно, чтобы выразить «новые» координаты точки через «старые», нужно использовать матрицу β_{ij}, подвергнутую транспонированию, т. е. матрицу β_{ji}. Аналогичным образом для получения выражения «старых» координат через «новые» используется матрица α_{ji}, получаемая транспонированием матрицы α_{ij}.

Индексы узлов кристаллической решетки, которые представляют собой координаты соответствующих узлов в кристаллографическом базисе, преобразуются по формулам (1.66) и (1.67). Как мы уже видели ранее (см. § 1.3), индексы узлового ряда представляют собой индексы узла решетки, ближайшего к началу координат, лежащего на данном узловом ряду. Поэтому индексы семейства узловых прямых кристаллического пространства преобразуются по тем же правилам, что и индексы узлов и координаты точек.

Для получения выражения связи индексов hkl и HKL узловой плоскости в двух кристаллографических системах координат запишем уравнение плоскости в базисе $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$:

$$hx + ky + lz = p.$$

Подставим в это уравнение координаты x, y, z, выраженные через координаты X, Y, Z по формулам (1.67). После элементарных преобразований получаем

$$(\alpha_{11}h + \alpha_{12}k + \alpha_{13}l)X + (\alpha_{21}h + \alpha_{22}k + \alpha_{23}l)Y + \\ + (\alpha_{31}h + \alpha_{32}k + \alpha_{33}l)Z = p.$$

Множители в скобках представляют собой индексы плоскости в «новом» базисе $\mathbf{A}$, $\mathbf{B}$, $\mathbf{C}$, т. е.

$$\begin{aligned} H &= \alpha_{11}h + \alpha_{12}k + \alpha_{13}l \\ K &= \alpha_{21}h + \alpha_{22}k + \alpha_{23}l \\ L &= \alpha_{31}h + \alpha_{32}k + \alpha_{33}l. \end{aligned} \qquad (1.68)$$

Аналогично можно получить обратное преобразование индексов плоскости:

$$\begin{aligned} h &= \beta_{11}H + \beta_{12}K + \beta_{13}L \\ k &= \beta_{21}H + \beta_{22}K + \beta_{23}L \\ l &= \beta_{31}H + \beta_{32}K + \beta_{33}L. \end{aligned} \qquad (1.69)$$

Пусть $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$ и $\mathbf{A}^*$, $\mathbf{B}^*$, $\mathbf{C}^*$ — базисные векторы обратной решетки, отвечающие базисным векторам $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ и $\mathbf{A}$, $\mathbf{B}$, $\mathbf{C}$. Найдем выражения для связи базисов в обратной решетке. Используя свойство векторов прямой и обратной решетки $(\mathbf{aa}^*) = (\mathbf{bb}^*) = (\mathbf{cc}^*) = (\mathbf{AA}^*) = (\mathbf{BB}^*) = (\mathbf{CC}^*) = 1$, можно записать

$$(\mathbf{aa}^*) + (\mathbf{bb}^*) + (\mathbf{cc}^*) = (\mathbf{AA}^*) + (\mathbf{BB}^*) + (\mathbf{CC}^*) = 3.$$

Подставим в полученное равенство разложение векторов $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ по векторам $\mathbf{A}$, $\mathbf{B}$, $\mathbf{C}$:

$$\mathbf{a}^*(\beta_{11}\mathbf{A} + \beta_{12}\mathbf{B} + \beta_{13}\mathbf{C}) + \mathbf{b}^*(\beta_{21}\mathbf{A} + \beta_{22}\mathbf{B} + \beta_{23}\mathbf{C}) + \\ + \mathbf{c}^*(\beta_{31}\mathbf{A} + \beta_{32}\mathbf{B} + \beta_{33}\mathbf{C}) = (\mathbf{AA}^*) + (\mathbf{BB}^*) + (\mathbf{CC}^*).$$

Перегруппировав слагаемые и приравнивая коэффициенты при векторах $\mathbf{A}$, $\mathbf{B}$, $\mathbf{C}$, получим

$$\begin{aligned} \mathbf{A}^* &= \beta_{11}\mathbf{a}^* + \beta_{21}\mathbf{b}^* + \beta_{31}\mathbf{c}^* \\ \mathbf{B}^* &= \beta_{12}\mathbf{a}^* + \beta_{22}\mathbf{b}^* + \beta_{32}\mathbf{c}^* \\ \mathbf{C}^* &= \beta_{13}\mathbf{a}^* + \beta_{23}\mathbf{b}^* + \beta_{33}\mathbf{c}^*. \end{aligned} \qquad (1.70)$$

Аналогично можно получить

$$\begin{aligned} \mathbf{a}^* &= \alpha_{11}\mathbf{A}^* + \alpha_{21}\mathbf{B}^* + \alpha_{31}\mathbf{C}^* \\ \mathbf{b}^* &= \alpha_{12}\mathbf{A}^* + \alpha_{22}\mathbf{B}^* + \alpha_{32}\mathbf{C}^* \\ \mathbf{c}^* &= \alpha_{13}\mathbf{A}^* + \alpha_{23}\mathbf{B}^* + \alpha_{33}\mathbf{C}^*. \end{aligned} \qquad (1.71)$$

Полученные правила преобразований базисов, координат точек и индексов плоскостей удобно представить в виде двух таблиц, основой которых являются матрицы α_{ij} и β_{ij}:

	h	k	l	
	$\mathbf{a}$	$\mathbf{b}$	$\mathbf{c}$	
H, $\mathbf{A}$ =	α_{11}	α_{12}	α_{13}	$\mathbf{A}^*$, X
K, $\mathbf{B}$ =	α_{21}	α_{22}	α_{23}	$\mathbf{B}^*$, Y
L, $\mathbf{C}$ =	α_{31}	α_{32}	α_{33}	$\mathbf{C}^*$, Z
	$\mathbf{a}^*$	$\mathbf{b}^*$	$\mathbf{c}^*$	
	x	y	z	

	H	K	L	
	$\mathbf{A}$	$\mathbf{B}$	$\mathbf{C}$	
h, $\mathbf{a}$ =	β_{11}	β_{12}	β_{13}	$\mathbf{a}^*$, x
k, $\mathbf{b}$ =	β_{21}	β_{22}	β_{23}	$\mathbf{b}^*$, y
l, $\mathbf{c}$ =	β_{31}	β_{32}	β_{33}	$\mathbf{c}^*$, z
	$\mathbf{A}^*$	$\mathbf{B}^*$	$\mathbf{C}^*$	
	X	Y	Z	

(1.71a)

Проиллюстрируем сказанное на следующем примере. Пусть исходная элементарная ячейка была примитивной и базировалась на векторах трансляций $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$. Параметры ячейки имеют значения: $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 120°$. Такой базис в кристаллографии называют *гексагональным*. Новая система координат основывается на взаимно перпендикулярных векторах $\mathbf{A}$, $\mathbf{B}$, $\mathbf{C}$, задающих непримитивную ортогональную ячейку (рис. 1.12).

Разложим базис $\mathbf{A}$, $\mathbf{B}$, $\mathbf{C}$ по базису $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ и наоборот:

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= 2\mathbf{a} + \mathbf{b} & \mathbf{a} &= \tfrac{1}{2}\mathbf{A} - \tfrac{1}{2}\mathbf{B} \\ \mathbf{B} &= \mathbf{b} & \mathbf{b} &= \mathbf{B} \\ \mathbf{C} &= \mathbf{c} & \mathbf{c} &= \mathbf{C}. \end{aligned}$$

Следовательно, матрицы α_{ij} и β_{ij} имеют вид

$$\alpha_{ij} = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \beta_{ij} = \begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Заметим что детерминанты этих матриц не равны единице: $\det(\alpha_{ij}) = 2$, $\det(\beta_{ij}) = 1/2$. Это отражает тот факт, что объемы элементарных ячеек при таком переходе от гексагональной си-

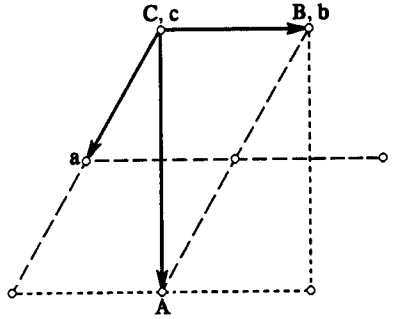


Рис. 1.12. Гексагональные и ортогональные оси координат в гексагональной кристаллической решетке

стемы координат к ортогональной (и обратно) изменяются вдвое. В этом можно убедиться непосредственно расчетом числа узлов, приходящихся на элементарную ячейку.

Теперь мы можем найти связь координат точки и индексов узловой плоскости в гексагональном и ортогональном базисе с помощью (1.67) и (1.69):

$$X = \frac{x}{2}, \qquad Y = -\frac{x}{2} + y, \qquad Z = z,$$
$$H = 2h + k, \qquad K = k, \qquad L = l.$$

Аналогичным образом можно найти соотношения между координатами точки и индексами плоскостей при любых других преобразованиях кристаллографических систем координат.

1.9. Применение обратной решетки для описания дифракции волн на кристаллической решетке

Обратная решетка используется не только для решения задач аналитической геометрии кристаллического пространства. Весьма эффективно обратная решетка применяется для описания явления дифракции рентгеновских лучей, электронов, нейтронов и фононов на кристаллической решетке.

Рассмотрим распространение плоской монохроматической волны внутри кристалла в направлении, задаваемом единичным вектором $\mathbf{s}_0$. Волновое возмущение, создаваемое этой волной в точке кристалла с радиус-вектором $\mathbf{r}$, можно описать в виде комплексной функции

$$A = A_0 \exp\left[i(\mathbf{k}_0\mathbf{r} - \omega t)\right], \tag{1.72}$$

где A_0 — комплексная амплитуда падающей волны (для скалярных волн) или одна из компонент вектора амплитуды $\mathbf{A}$ для векторных волн, $\mathbf{k}_0$ — волновой вектор волны, ω — частота колебаний, t — время. Волновой вектор можно представить как $\mathbf{k}_0 = k_0\mathbf{s}_0$, где k_0 — модуль волнового вектора.

В случае векторных волн функции вида (1.72) описывают три проекции вектора возмущения $\mathbf{A}$ на оси выбранной системы координат. Примером скалярных волн является распространение звука в кристалле. Векторными волнами описывается распространение электромагнитных волн, в частности, рентгеновского излучения в кристалле.

Первичная волна, созданная каким-либо источником, взаимодействует с рассеивающими центрами в кристалле — с молекулами, атомами, электронами. В зависимости от природы излучения оно рассеивается электронами (рентгеновские лучи), электрическим потенциалом (электроны проводимости или электроны, создаваемые в электронографе), ядерным потенциалом (нейтроны). Можно считать, что материальное содержание элементарной ячейки кристалла представляет собой некоторый обобщенный рассеивающий центр, и эти центры расположены в кристалле так же, как узлы решетки. Таким образом, для приближенного описания взаимодействия первичной волны с кристаллом можно рассеивающие объекты полагать точками.

Предположим, что рассеяние не сопровождается дисперсией, и, следовательно, частота рассеянных волн совпадает с частотой первичной. Если рассеяние является упругим, то не изменяется также и модуль волнового вектора.

Рассмотрим взаимодействие с кристаллом электромагнитной волны, длина волны которой по порядку величины совпадает с длинами элементарных трансляций. Три компоненты электрического поля первичной волны описываются комплексными функциями вида (1.72), компоненты магнитного поля волны описываются аналогичными функциями.

Согласно электродинамике, заряженные частицы, входящие в состав кристалла, при взаимодействии с электромагнитным полем падающей волны являются источниками вторичных (рассеянных) волн. Выберем кристаллографическую систему координат. В нашей приближенной физической картине каждый точечный рассе-

ивающий центр с радиус-вектором $\boldsymbol{\rho}_j$ порождает вторичную (рассеянную) сферическую волну вида

$$\frac{C}{r_j} A_0 \exp\left(i\mathbf{k}_0\boldsymbol{\rho}_j\right) \exp\left[i(\mathbf{k}_j\mathbf{r}_j - \omega t)\right], \tag{1.73}$$

где C — коэффициент, характеризующий особенности рассеивающего центра, $\mathbf{r}_j$ — вектор, соединяющий произвольный j-й центр рассеяния (источник j-й вторичной волны) и точку наблюдения, а $\mathbf{k}_j$ — волновой вектор волны, рассеянной j-м центром.

Интерференция отдельных вторичных волн порождает как усиленные, так и ослабленные пучки волн, распространяющиеся в разных направлениях.

Рассмотрим результат интерференции рассеянных волн в точке, удаленной от всех рассеивающих центров на расстояние много большее, чем межатомные расстояния в кристалле. Обозначим через $\mathbf{R} = R\mathbf{s}$ радиус-вектор точки наблюдения, где находится

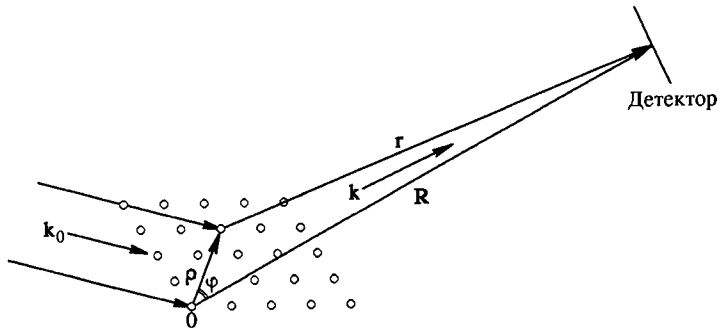


Рис. 1.13. Геометрическая схема дифракции рентгеновских лучей на кристалле

детектор и складываются колебания, вызванные пришедшими в эту точку рассеянными волнами, а вектор $\mathbf{s}$ — единичный вектор, определяющий направление от кристалла к детектору.

Если модуль вектора $\mathbf{R}$ значительно больше модулей векторов $\boldsymbol{\rho}_j$ (как это выполнено в наших выше оговоренных условиях), то от разных центров рассеяния в месторасположение детектора приходят волны, которые с достаточной точностью можно считать плоскими. Тогда все векторы $\mathbf{r}_j$ можно приближенно заменить одним вектором $\mathbf{r}$ (см. рис. 1.13). Волновые векторы $\mathbf{k}_j$ всех рассеянных волн регистрируемых детектором можно считать приблизительно равными и параллельными вектору $\mathbf{R}$. Так как рассеяние полагается упругим, то все модули $|\mathbf{k}_j| = k_0$ и волновые векторы всех регистрируемых волн можно выразить как $\mathbf{k} = k_0\mathbf{s}$.

Из рис. 1.13 следует, что

$$\mathbf{r} = \mathbf{R} - \boldsymbol{\rho}_j. \tag{1.74}$$

Подставив (1.74) в выражение (1.73), получим представление рассеянной волны, приходящей в точку наблюдения с радиус-вектором $\mathbf{R}$, в виде

$$E_j(\mathbf{R}) = A_0\frac{C}{r} \exp\left[i(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k})\boldsymbol{\rho}_j\right] \exp\left[i(\mathbf{kR} - \omega t)\right]. \tag{1.75}$$

Учтем, что векторы $\mathbf{k}$ и $\mathbf{R}$ параллельны, и в знаменателе (1.75) заменим модуль вектора r на R, величины которых мало отличаются. В результате рассеянная волна примет вид

$$E_j(\mathbf{R}) = A_0\frac{C}{R} \exp\left(ik_0R\right) \exp\left[i(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k})\boldsymbol{\rho}_j\right] \exp\left(-i\omega t\right). \tag{1.76}$$

Введем вектор разности волновых векторов рассеянной и первичной волн

$$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0. \tag{1.77}$$

Тогда комплексную амплитуду волны, рассеянной j-м центром в точке наблюдения, можно записать в виде

$$\widetilde{A} = \widetilde{A}_0\frac{C}{R} \exp\left(-i\Delta\mathbf{k}\boldsymbol{\rho}_j\right), \tag{1.78}$$

где $\widetilde{A}_0$ — постоянная величина, равная $A_0 \exp\left(ikR\right)$.

Угол между волновыми векторами $\mathbf{k}_0$ и $\mathbf{k}$ (или между векторами $\mathbf{s}_0$ и $\mathbf{s}$) называется *углом рассеяния*. Этот угол в кристаллографии обычно принято обозначать 2θ.

Амплитуда суммарной волны, возникшей вследствие интерференции, в точке наблюдения выразится суммой

$$A(\mathbf{R}) = \frac{\widetilde{A}_0 C}{R} \sum_j \exp\left(-i\Delta\mathbf{k}\boldsymbol{\rho}_j\right), \tag{1.79}$$

где суммирование проводится по всем центрам рассеяния.

Очевидно, что величина амплитуды суммарной волны зависит от координат рассеивающих центров, угла рассеяния 2θ, а также от модуля волнового вектора k_0 (или от длины волны λ).

Пусть рассеивающие центры расположены в узлах кристаллической решетки. Выберем начало кристаллографической системы координат в произвольном узле решетки O. Это значит, что радиус-векторы рассеивающих центров рассеяния совпадают с трансляциями $\mathbf{T} = u\mathbf{a}+b\mathbf{b}+w\mathbf{c}$. Так как мы рассматриваем кристалл конечных размеров, то количество рассеивающих центров в подобном кристалле конечно и числа u, v, w будут лежать внутри ограниченного (пусть и очень большого) множества значений M.

Комплексная амплитуда суммарной рассеянной волны, распространяющейся в заданном направлении $\mathbf{s}$, может быть записана в виде

$$A(\mathbf{R}) = C\frac{\widetilde{A}_0}{R}\sum_{u,v,w\in M}\exp\left[-i(\mathbf{T}\cdot\Delta\mathbf{k})\right] = \\ = C\frac{\widetilde{A}_0}{R}\sum_{u,v,w\in M}\exp\left[-i(u\mathbf{a}+v\mathbf{b}+w\mathbf{c})\cdot\Delta\mathbf{k}\right]. \quad (1.80)$$

Амплитуда (1.80) будет достигать максимального значения при условии

$$\mathbf{T}\cdot\Delta\mathbf{k} = 2\pi N, \quad (1.81)$$

где N — любое целое число.

Уравнение (1.81) является условием конструктивной интерференции, при которой фазы слагаемых волн в сумме (1.80) сдвинуты на целое число периодов гармонической функции. При этом интерферирующие волны сформируют в данном направлении волну с большой амплитудой, которая приближенно может считаться плоской и которая распространяется в направлении единичного вектора $\mathbf{s}$ под углом 2θ к направлению первичной волны. Это хорошо изученное явление называется *дифракцией* волн. Известно, что сильные дифракционные пучки волн формируются, если расстояния между рассеивающими объектами порядка длины волны излучения. Поэтому явление дифракции на кристаллах наблюдается в рентгеновском диапазоне. Вышеизложенную физическую картину рассеяния рентгеновских лучей на кристалле по аналогии с оптикой можно назвать дифракцией Фраунгофера.

Условие дифракции (1.81) выполняется, если совместно удовлетворяются три следующих уравнения:

$$\mathbf{a}\cdot\Delta\mathbf{k} = 2\pi h, \quad \mathbf{b}\cdot\Delta\mathbf{k} = 2\pi k, \quad \mathbf{c}\cdot\Delta\mathbf{k} = 2\pi l, \quad (1.82)$$

где h, k, l — некоторые целые числа.

Следующий факт является замечательным: если в уравнениях (1.82) вектор $\Delta\mathbf{k}$ заменить на произвольный вектор $2\pi\mathbf{H}_{hkl} = 2\pi(h\mathbf{a}^*+k\mathbf{b}^*+l\mathbf{c}^*)$, то все три уравнения обратятся в тождества, в чем легко убедиться непосредственно. Следовательно, условие дифракции может быть записано в виде векторного уравнения

$$\Delta\mathbf{k} = 2\pi\mathbf{H}_{hkl}. \quad (1.83)$$

Иначе говоря, дифрагированный пучок волн образуется в тех направлениях, в которых разность волновых векторов рассеянной и первичной волн совпадает с некоторым вектором обратной решетки, умноженным на 2π.

Векторное уравнение (1.83) или система трех уравнений (1.82) называются *условиями Лауэ*.

Таким образом, обратная решетка приобретает непосредственный физический смысл как набор допустимых приращений волновых векторов, при которых выполняются условия конструктивной интерференции и формируется дифрагированный пучок.

Учитывая, что модули векторов k_0 и k равны $2\pi/\lambda$, условие дифракции (1.83) можно представить в иной форме:

$$\frac{\mathbf{s}-\mathbf{s}_0}{\lambda} = \mathbf{H}_{hkl}, \quad (1.84)$$

где $\mathbf{s}_0$ и $\mathbf{s}$ — единичные векторы направлений первичной и рассеянной волн, коллинеарные волновым векторам $\mathbf{k}_0$ и $\mathbf{k}$. При этом комплексная амплитуда суммарной дифрагированной волны равняется сумме

$$A(\mathbf{R}) = C\frac{\widetilde{A}_0}{R}\sum_{u,v,w}\exp\left[-2\pi i(uh+vk+wl)\right], \quad (1.85)$$

где суммирование проводится по всем возможным значениям индексов узлов u, v, w.

Рассмотрим графическую интерпретацию условий Лауэ. Совместим с концом волнового вектора первичной волны $\mathbf{k}_0 = \mathbf{s}_0/\lambda$ нулевой узел обратной решетки, который на рис. 1.14 обозначен

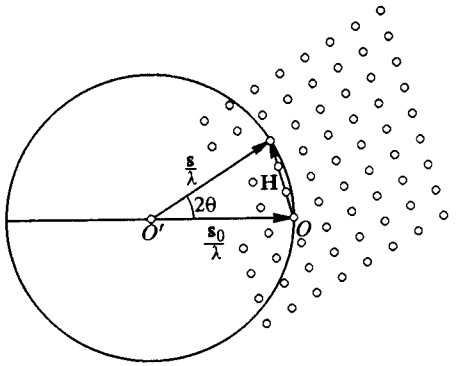


Рис. 1.14. Построение Эвальда

буквой O. Отложим от точки O в направлении, обратном вектору $\mathbf{k}_0$, отрезок OO' равный $1/\lambda$. Вокруг точки O' опишем сферу радиуса $1/\lambda$. Так как модули векторов $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}_0$ равны, то конец вектора $\mathbf{k} = \mathbf{s}/\lambda$ тоже должен принадлежать поверхности данной сферы. Построенная таким образом сфера называется *сферой*

Эвальда (*сферой отражения*). Геометрическая схема на рис. 1.14 наглядно демонстрирует выполнение условий дифракции (1.84) в этом случае.

Иначе говоря, если сфера Эвальда пересекает, кроме узла O, еще хотя бы один узел обратной решетки, то образуется дифракционный пучок, распространяющийся в направлении вектора, проведенного из точки O' (центра сферы Эвальда) в ненулевой узел обратной решетки, расположенный на сфере.

Геометрическая схема дифракции рентгеновских лучей, выполненная в обратной решетке с использованием сферы Эвальда, называется *построением Эвальда.*

Заметим, что при произвольной ориентации кристалла относительно волнового вектора падающей волны ни один узел обратной решетки может не попасть на сферу отражения. Поэтому для наблюдения дифракционных явлений необходимы дополнительные экспериментальные условия, которые обеспечивали бы попадание узлов обратной решетки на сферу Эвальда и возникновение дифракции. Этого можно достичь, например, вращением кристалла или применением излучения с непрерывным спектром.

Таким образом, мы получили важное свойство обратной решетки кристалла. С каждым узлом обратной решетки связан возможный акт дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке, причем волновой вектор дифрагированной волны определяется условиями Лауэ с помощью построения Эвальда.

Нетрудно видеть, что построение, аналогичное построению Эвальда, можно выполнить и для описания дифракции электронов или нейтронов и, таким образом, охарактеризовать это явление также с помощью обратной решетки.

1.10. Кристаллографические проекции

Представление кристаллографического пространства в виде совокупностей взаимно параллельных узловых плоскостей и узловых рядов, среди которых есть плоскость или ряд, проходящие через начало координат, позволяет описать кристаллическую решетку в виде множества узловых плоскостей и узловых рядов, пересекающихся в одной точке. Аналогично, грани и ребра кристаллического многогранника, которые всегда параллельны соответствующим узловым плоскостям и узловым рядам решетки, можно изображать пересекающимися хотя бы в одной точке.

В кристаллографии разработаны удобные и информативные методы изображения на чертеже таких прямых и плоскостей. Подобные изображения получили названия *кристаллографических проекций.*

Важнейшей характеристикой взаимного расположения узловых плоскостей и узловых рядов, а также граней и ребер внешней

огранки кристалла являются углы между ними. Поэтому кристаллографические проекции должны позволить работать с углами, которые характеризуют взаимное расположение прямых и плоскостей, отвлекаясь от геометрических размеров конкретного кристаллического образца.

Для построения кристаллографической проекции кристаллического многогранника проделаем следующую процедуру. Перенесем все грани и ребра многогранника параллельно самим себе так, чтобы все они пересекались в одной (произвольно выбранной) точке пространства O. К каждой грани из той же точки O восстановим нормали, которые будут однозначно определять ориентацию соответствующих плоскостей. В результате через точку O будут проходить прямые линии, параллельные ребрам исходного многогранника, плоскости, параллельные граням этого многогранника, и прямые линии, перпендикулярные плоскостям. Построенное многообразие прямых и плоскостей называется *кристаллическим комплексом*, а выбранная таким образом точка O — *центром кристаллического комплекса.*

При работе с плоскостями (гранями) удобно заменить плоскости соответствующими нормалями, которые пересекаются в точке O. Такой комплекс называется *полярным комплексом.*

Из центра кристаллического или полярного комплекса O опишем сферу произвольного радиуса. Каждая линия комплекса пересечет построенную сферу в двух точках, лежащих на концах одного и того же диаметра. Полученные точки являются *сферическими проекциями* соответствующих прямых кристаллического комплекса. Плоскости кристаллического комплекса пересекают сферу по окружностям больших кругов. Следует заметить, что положение плоскости в пространстве уже однозначно задается ориентацией нормали и полностью описывается точкой ее пересечения со сферой. Вся совокупность аналогично построенных точек называется сферической проекцией данного кристаллического или полярного комплекса. Точку O называют также *центром сферической проекции.*

Для представления сферических проекций в числовой форме введем *сферическую систему координат* или, иначе говоря, *систему полярных координат на поверхности сферы* (рис. 1.15). Для этого построим прямую, проходящую через центр сферы и называемую *полярной осью.* Точка, в которой положительная полярная полуось пересекает сферу, называется *северным полюсом* N. Противоположная точка сферы называется *южным полюсом* S. Дуги больших кругов, соединяющих полюса, по аналогии с геодезической проекцией, называют *меридианами.* Через каждую точку сферы (за исключением обоих полюсов) можно провести только один меридиан.

Введем понятие углового расстояния между несовпадающими точками A и B на поверхности сферы. Проведем плоскость K через точки A, B и центр сферы O. Сечение сферы плоскостью K представляет собой большой круг. Построим в плоскости K центральный угол $\angle AOB$. Величину этого угла α_{AB} будем называть *угловым расстоянием* между точками A и B. Угловое расстояние

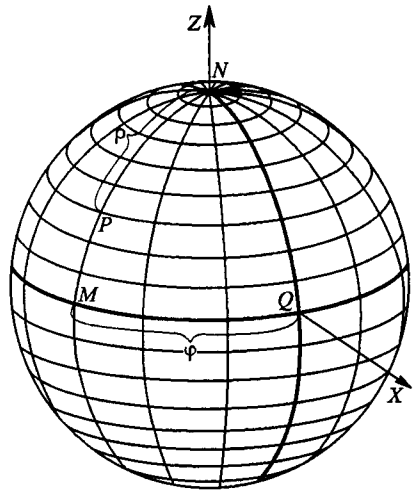


Рис. 1.15. Сферическая система координат:

P — произвольная точка на поверхности сферы с полярным углом ρ и азимутом φ; M — точка на экваторе с азимутом φ и полярным углом $\rho = 90^\circ$; Q — точка на экваторе с нулевым азимутом; N — северный полюс сферы (южный полюс не виден)

α_{AB} измеряется в радианах или угловых градусах, минутах и секундах. Очевидно, что величина α_{AB} не зависит от радиуса сферы.

Первой сферической координатой произвольной точки P на сфере является угловое расстояние этой точки от северного полюса, отложенное вдоль меридиана, на котором эта точка расположена. Центральный угол, опирающийся на дугу NP, называется *полярным углом* ρ. Возможные значения полярных углов ρ лежат в интервале $[0, \pi]$. Полярный угол северного полюса равен нулю, полярный угол южного полюса равен π.

Плоскость, перпендикулярная полярной оси и проходящая через центр O, пересекается со сферой по *экватору*. Вторая ось сферических координат, называемая *азимутальной*, располагается в плоскости экватора. Обозначим буквой Q точку пересечения азимутальной оси со сферой. Меридиан, проходящий через точку Q, называется *нулевым меридианом*. Второй сферической координатой точки P является угловое расстояние QM, отложенное вдоль экватора по часовой стрелке, если смотреть с северного полюса

сферы. Центральный угол, опирающийся на дугу QM, называется *азимутом* φ точки P или ее *долготой* (см. рис. 1.15). Диапазон изменения азимутального угла составляет $[0, 2\pi]$. Полярный угол ρ и азимут φ представляют собой две сферические координаты, которые однозначно определяют положение произвольной точки на поверхности сферы и не зависят от радиуса сферы.

Удобным методом изображения кристаллографических комплексов является *стереографическая проекция*, которая, обладая всеми достоинствами сферической проекции, позволяет изображать исследуемые объекты на плоскости, т. е. на листе бумаги или на экране дисплея. Построим экваториальную плоскость, проходящую через точку O перпендикулярно к прямой NS, — *плоскость проекций*. Часть этой плоскости, ограниченную пересечением ее со сферой, назовем *кругом проекций*. Плоскость проекций делит сферу на северное и южное полушария. Точки северного полушария имеют полярные углы $0 \le \rho < \pi/2$, южного: $\pi/2 < \rho \le \pi$. Центр круга проекций совпадает с центром сферы O.

Построим стереографическую проекцию прямой линии, проходящей через центр сферы O. Любая подобная прямая пересекает сферу в двух диаметрально противоположных точках P' и Q'. Существенно, что эти точки всегда лежат в различных полушариях. Соединим каждую из точек P' и Q' отрезками с противоположными полюсами. Точки P и Q пересечения этих отрезков с плоскостью проекций называются стереографической проекцией данной прямой (рис. 1.16*а*). В практической работе со стереографическими проекциями различают точки, спроецированные с различных полушарий сферы, обозначая их различными значками. Например, стереографические проекции точек, лежащих на северном полушарии, можно обводить кружками, а сте-

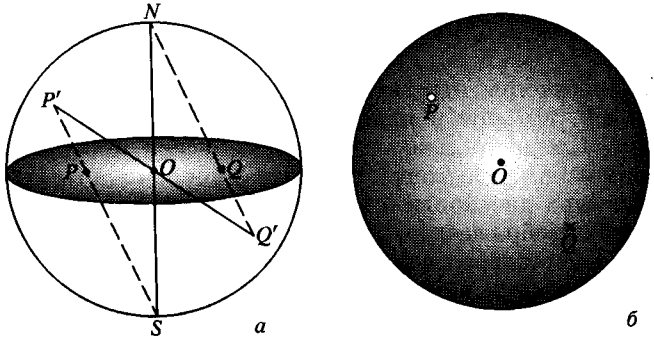


Рис. 1.16. Построение (*а*) и вид (*б*) стереографической проекции прямой линии:

P' и Q' — точки пересечения прямой линией поверхности сферы. Точка O — центр сферы, точки N и S — северный и южный полюса сферы. Точки P и Q лежат в плоскости круга проекций и являются стереографическими проекциями точек P' и Q' соответственно

реографические проекции точек южного полушария изображать крестиками. Тогда прямая, проходящая через центр O, изобразится на стереографической проекции кружком и крестиком, лежащими на одном диаметре и равноотстоящими от центра круга проекций O (см. рис. 1.16*б*). В частном случае, когда прямая перпендикулярна полярной оси (лежит в плоскости проекций), ее стереографическая проекция изображается двумя точками, которые находятся на концах диаметра круга проекций. В этом случае точки стереографической проекции P и Q совпадают с проецируемыми точками сферы P' и Q'. Если прямая совпадает с полярной осью, то точки ее стереографической проекции (кружок и крестик) сливаются с центром проекций O.

При построении стереографической проекции плоскости следует провести отрезки от полюсов N и S в принципе к каждой точке окружности, по которой пересекается данная плоскость со

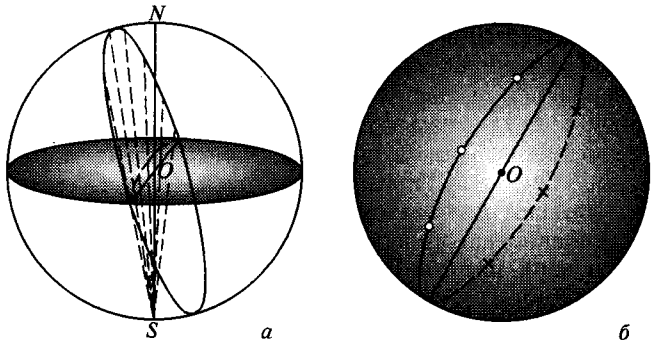


Рис. 1.17. Построение (*а*) и вид (*б*) стереографической проекции плоскости

сферой. Пересечения отрезков с плоскостью проекций дадут множество точек, которое и является стереографической проекцией плоскости. Следовательно, стереографическая проекция плоскости состоит из двух симметричных дуг, кривизна которых зависит от угла наклона плоскости к полярной оси (рис. 1.17). В частном случае, когда изображаемая плоскость перпендикулярна плоскости проекций (т. е. содержит полярную ось), дуги стереографической проекции сливаются в отрезок прямой, который является диаметром круга проекций. Если данная плоскость совпадает с плоскостью проекций (т. е. перпендикулярна полярной оси), то ее стереографическая проекция совпадает с окружностью, ограничивающей круг проекций.

Следует различать проекции частей окружности, находящихся в северной и южной частях сферы. Одна часть стереографической проекции плоскости будет состоять из кружков, вторая — из крестиков. Также можно эти дуги изображать, например, сплошной и штриховой линиями соответственно.

Понятно, что предлагаемое представление геометрических объектов является избыточным, так как для описания положения любой прямой или плоскости, проходящей через точку O, достаточно указать координаты всего одной точки на сфере (одну из двух точек пересечения прямой или нормали к плоскости со сферой). Для того чтобы не загромождать чертежи, можно проецировать точки, лежащие на сфере, соединяя их только с одним полюсом, например, южным (обозначенным точкой S).

Все точки стереографической проекции связаны взаимно однозначным соответствием с точками поверхности сферы. Поэтому каждая точка стереографической проекции может быть охарактеризована сферическими координатами ρ и φ. Для быстрого и удобного определения сферических координат точек стереографической проекции используются специальные шаблоны, называемые *градусными сетками*.

Для построения градусных сеток сначала проведем на сфере определенное количество параллелей и меридианов, подобно геодезическим линиям на глобусе. Угловой интервал между соседними геодезическими линиями обычно выбирается равным 2°, 5° или 10° (в зависимости от допустимой погрешности результатов). Заметим, что все меридианы являются полуокружностями больших кругов, а параллели — окружностями малых кругов. Полученная градусная сетка может быть спроецирована на плоскость по правилам построения стереографической проекции. Если геодезические линии на сфере проведены таким образом, что их полюса совпадают с полюсами стереографической проекции, то мы получим полярную градусную сетку или *сетку Болдырева* (рис. 1.18). Меридианы на ней изображаются прямыми, радиально расходящимися из центра проекций O. Параллели представляются концентрическими окружностями. Проекция экватора совпадает с окружностью, ограничивающей круг проекций, проекция северного полюса N — с центром O. Полярный угол ρ отсчитывается вдоль радиуса (проекции меридиана) от центра сетки, если он лежит в интервале $0 \le \rho \le \pi/2$, и в обратном направлении, если $\pi/2 < \rho \le \pi$. Азимут φ (долгота) отсчитывается от проекции нулевого меридиана вдоль концентрических окружностей (проекций параллелей) по часовой стрелке.

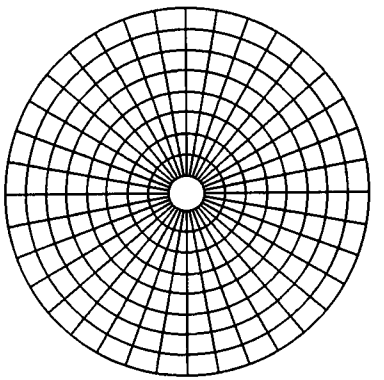


Рис. 1.18. Сетка Болдырева

С помощью сетки Болдырева легко откладывать и считывать сферические координаты точек, однако сложно графически измерить угловые расстояния α_{AB} между произвольными точками A и B на стереографической проекции. Поэтому в практике чаще используется другой шаблон, называемый *сеткой Вульфа* или экваториальной градусной сеткой.

Сетка Вульфа представляет собой стереографическую проекцию градусной сетки, расположенной так, что ее полюса находятся на пересечении экватора нулевым и противоположным меридианами.

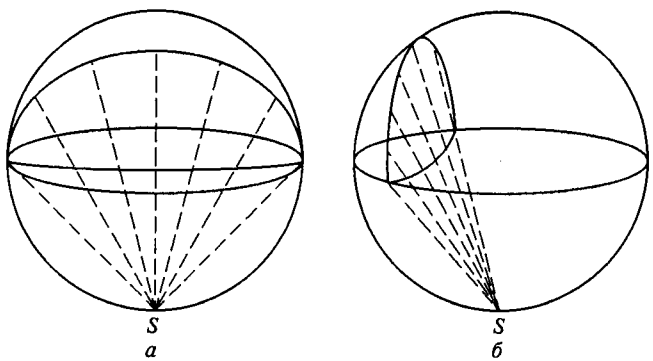


Рис. 1.19. Схема построения сетки Вульфа: меридианов (*а*) и параллелей (*б*)

В результате получается градусная сетка, на которой меридианы и параллели изображаются дугами разной кривизны (рис. 1.19).

Прямыми линиями на сетке Вульфа являются лишь проекции экватора и одного из меридианов. Для краткости далее проекции

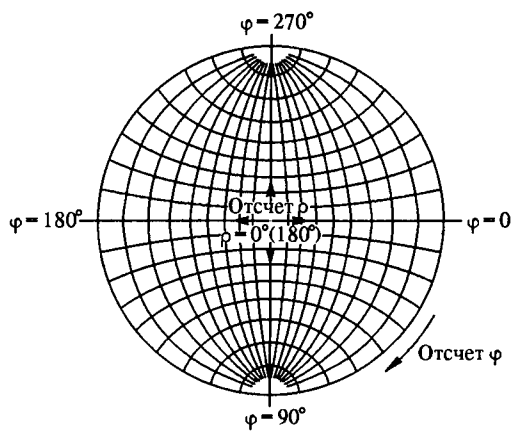


Рис. 1.20. Сетка Вульфа и направления отсчета сферических координат

меридианов и параллелей на сетку Вульфа будем называть просто меридианами и параллелями сетки Вульфа (рис. 1.20). Полярный

угол ρ отсчитывается от центра шаблона, если $0 \le \rho \le \pi/2$, и от периферии шаблона к центру, если $\pi/2 < \rho \le \pi$. Азимут φ отсчитывается по окружности по часовой стрелке.

Меньшее распространение в практике получили градусные сетки Флинта и Федорова. Сетка Флинта состоит из соединенных половинок сеток Вульфа и Болдырева, что, по мнению автора, позволяет использовать достоинства обоих шаблонов. Сетка Федорова представляет собой наложение сетки Болдырева и двух сеток Вульфа, повернутых относительно друг друга на угол $\pi/2$. Подчеркнем еще раз, что все градусные сетки являются вспомогательными графическими образами, а не стереографическими проекциями реальных объектов.

Методы решения различных количественных задач кристаллографии с помощью стереографической проекции основаны на двух важных ее свойствах.

Свойство 1. *Окружность на поверхности сферы отображается на стереографическую проекцию тоже в виде окружности.*

Данное свойство обусловлено тем, что отрезки, соединяющие точки окружности на сфере с противоположным полюсом S (или N), лежат на поверхности некоторого эллиптического конуса. Вершина этого конуса совпадает с точкой зрения, а образующие конуса пересекают плоскость проекций, порождая стереографическую проекцию проецируемой окружности. Из стереометрии известно, что любой эллиптический конус обладает двумя семействами круговых сечений, которые равнонаклонны к оси симметрии эллиптического конуса. Можно доказать, что плоскость, содержащая окружность на поверхности сферы, и плоскость стереографической проекции, рассекая построенный эллиптический конус, образуют именно эти круговые сечения.

Свойство 2. *Угол между дугами больших кругов на сфере равен углу между стереографическими проекциями этих дуг.*

Уточним определения упомянутых углов. Дуги больших кругов на поверхности сферы имеют две общие (диаметрально расположенные) точки. Обозначим P' точку пересечения, находящуюся в северном полушарии, а через P — стереографическую проекцию точки P'. Угол между дугами больших кругов определяется как угол между касательными к сфере в точке P', лежащими в плоскостях больших кругов. В точке P пересекутся стереографические проекции дуг обоих больших кругов. Из предыдущего свойства следует, что эти проекции тоже являются дугами окружностей. Углом между стереографическими проекциями называется угол между касательными к дугам этих проекций в точке P.

Доказательство свойства 2 с помощью геометрических построений или методами аналитической геометрии приводится в специальных математических пособиях (см., например: Розенфельд Б.А., Сергеева Н.Д. Стереографическая проекция.— М.: Наука, 1973).

В практике при построении и анализе стереографических проекций обычно используют сетку Вульфа стандартного размера с радиусом 100 мм. Параллели и меридианы такой сетки нанесены с интервалом 2°. Для удобства отсчета углов через каждые 10° линии сетки изображены более жирной линией. Сетка-шаблон наклеивается на картонную подложку.

Все графические построения выполняются на кальке, наложенной на сетку. Перед началом построения стереографической проекции на кальку следует нанести два взаимно перпендикулярных диаметра сетки Вульфа (стереографические проекции экватора и центрального меридиана) и периферийную окружность сетки. Вдоль периферии отмечаются значения азимутов, равные 0°, 90°, 180° и 270°. При работе необходимо следить, чтобы центры кальки и сетки всегда совпадали.

Для нанесения на кальку точки стереографической проекции с заданными координатами ρ и φ сначала вдоль периферийной окружности сетки отсчитывают значение азимута φ и ставят отметку (короткую черточку) на этой окружности. Затем, поворачивая кальку вокруг центра сетки, выводят эту отметку на один из диаметров сетки. Далее вдоль этого диаметра отсчитывают величину полярного угла ρ. Если $\rho \leq 90°$, то отсчет проводится от центра сетки. Если $\rho > 90°$, то от периферии к центру откладывается величина угла $\rho - 90°$. Полученная точка является искомой стереографической проекцией заданной точки поверхности сферы с координатами (ρ, φ).

Полученные точки на кальке следует отмечать остро отточенным карандашом средней твердости. При этом обеспечивается погрешность около 1° для каждой координаты. Для различия точек разных полушарий их снабжают различными значками, например, зачеркивают крестиком и обводят кружком, как было указано выше. Около каждой точки стереографической проекции полезно подписать ее номер или буквенное обозначение.

Типичной задачей кристаллографии является измерение углового расстояния между двумя точками A и B стереографической проекции. Для решения этой задачи следует поворачивать кальку с нанесенной стереографической проекцией вокруг совмещенных центров кальки и сетки до тех пор, пока обе точки A и B не окажутся на одной дуге большого круга — меридиане или экваторе. Отсчитывая вдоль меридиана (или экватора) разность угловых координат, получим искомое угловое расстояние α_{AB} (рис. 1.21). Значение найденной величины можно проверить расчетом по известной формуле сферической геометрии

$$\cos(\alpha_{AB}) = \cos(\rho_A)\cos(\rho_B) + \sin(\rho_A)\sin(\rho_B)\cos(\varphi_A - \varphi_B), \quad (1.86)$$

где (ρ_A, φ_A) и (ρ_B, φ_B) — сферические координаты точек A и B соответственно.

Другой стандартной задачей является измерение угла между произвольными плоскостями. Угол между плоскостями равен углу между их нормалями, которые на стереографической проекции изображаются точками. Таким образом, задача сводится опять к измерению углового расстояния между двумя точками. Остается лишь изложить метод построения стереографических проекций нормалей к данным плоскостям.

Как мы уже видели, стереографическая проекция плоскости, вообще говоря, изображается дугой. Проекцию нормали к плоскости называют *полюсом* данной дуги. Очевидно, что угловое расстояние между любой точкой дуги — проекции плоскости и ее

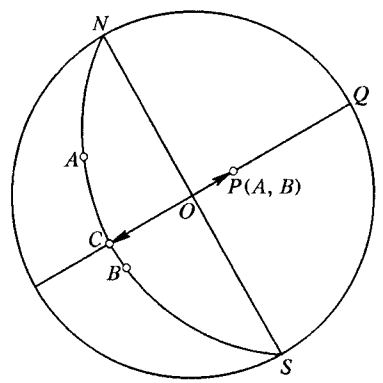


Рис. 1.21. К решению типичных кристаллографических задач с помощью стереографической проекции:

N и S — полюса сетки Вульфа; точка O — центр круга проекций; точка Q лежит на экваторе сетки; $P(A, B)$ — полюс плоскости, содержащий точки A и B

полюсом, равно $\pi/2$. Пусть для определенности стереографическая проекция данной плоскости — дуга большого круга — проходит через точки A и B. Повернем кальку с нанесенной стереографической проекцией так, чтобы концы дуги совместились с полюсами сетки Вульфа. При этом дуга пересечет экватор сетки (который проходит через точки OQ) в некоторой точке C. От точки C вдоль экватора откладываем угловое расстояние равное 90°. Полученная точка $P(A, B)$ является полюсом дуги и стереографической проекции нормали к данной плоскости (см. рис. 1.21). Уточним, что в качестве полюса выбирается проекция пересечения нормали с верхней полусферой.

Теперь мы можем провести измерение угла между данными плоскостями. Поворачивая кальку с нанесенными стереографиче-

скими проекциями обеих плоскостей, сначала отметим полюс первой плоскости P_1, затем путем аналогичной операции — полюс второй плоскости P_2. Теперь остается измерить угловое расстояние между обоими полюсами — точками P_1 и P_2, что и дает нам искомую величину.

В заключение рассмотрим процедуру определения сферических координат (ρ, φ) произвольной точки A стереографической проекции. Для этого, поворачивая кальку вокруг центра сетки, данную точку выводят на один из диаметров сетки Вульфа. Далее вдоль этого диаметра отсчитывают величину полярного угла ρ данной точки A. Затем, не сдвигая кальки относительно сетки, отмечают на периферийной окружности кальки точку пересечения радиуса сетки, на котором находится данная точка A. Наконец, совмещают экватор кальки с экватором сетки и отсчитывают вдоль периферийной окружности угол между сделанной отметкой и началом отсчета азимута $\varphi = 0°$. Полученное значение представляет собой вторую сферическую координату (азимут φ) данной точки A.

Глава 2

ТОЧЕЧНАЯ СИММЕТРИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

2.1. Понятие о симметрии

Кристаллы являются физическими телами, которые можно рассматривать в двух аспектах. Если нас интересуют макроскопические физические параметры, такие, как теплопроводность, упругость, двупреломление и т. п., то кристалл целесообразно характеризовать как непрерывную среду. Во всех подобных случаях мы работаем с размерами, на много порядков превышающими межатомные расстояния. Если же мы с помощью рассеяния рентгеновских лучей находим место расположения атомов в элементарной ячейке, то кристалл описывается как дискретная атомарная структура.

Симметрия является важнейшим свойством кристаллов, как непрерывных сред, так и атомных структур. Симметрия кристаллов может служить основой для геометрической классификации и описания кристаллических атомных структур и кристаллических сред. Конкретный вид симметрии кристалла определяет спектр его физических свойств. Классификация кристаллов, анализ их свойств во многом базируется на различии типов симметрии. Симметрия характерна не только для кристаллов, но и для всевозможных некристаллических твердых тел и является важнейшим свойством самых разнообразных физических систем.

Рассмотрим более подробно введенное в гл. 1 понятие симметрии. Сформулируем основные методы ее описания применительно к кристаллам, а также к произвольным физическим и геометрическим системам.

Понятие симметрии тесно связано с понятием относительного равенства физических и геометрических объектов или их составных частей.

Два объекта (или две части системы) называются равными относительно некоторого признака, если они оба обладают этим признаком.

Так, две вершины правильного треугольника равны друг другу относительно того, что в каждой из них сходятся две прямые под углом 120°, однако они не равны друг другу относительно ряда других признаков, например относительно их ориентации в пространстве. Одинаковые грани разных кристаллических образцов

одного и того же вещества могут быть различны геометрически (т. е. иметь разные размеры и форму), но обладать идентичными физическими свойствами.

Будем называть симметричным такой объект, который состоит из частей, равных относительно какого-либо признака.

Заметим, что множество взаимно гомологичных точек кристаллического пространства, которое рассматривалось в гл. 1, полностью удовлетворяет определению симметричного объекта.

Проверить равенство объектов или частей системы можно с помощью некоторого преобразования, которое совмещает равные объекты или части одного и того же объекта относительно заданных признаков. При этом совмещение должно быть понимаемо в самом широком смысле, который определяется признаком равенства. Таким образом, можно дать следующее определение симметрии.

Симметрия есть инвариантность физической или геометрической системы по отношению к различного рода преобразованиям.

Типы преобразований, относительно которых инвариантна данная система, определяют различные типы симметрии. В качестве таких преобразований могут быть пространственные движения, преобразования подобия, закономерные изменения каких-либо негеометрических параметров (например, направления магнитных моментов атомов и т. д.), а также их сочетания. В предыдущей главе мы видели, что кристаллическое пространство инвариантно относительно множества параллельных переносов на векторы трансляций, т.е. кристаллическое пространство всегда обладает некоторой симметрией.

Рассмотрим несколько других примеров симметричных систем.

1. Правильный n-угольник инвариантен относительно поворотов вокруг оси, перпендикулярной его плоскости и проходящей через его центр, на углы $(360°/n)m$, где m — любое целое число. В частности, квадрат инвариантен относительно поворотов на углы 90°, 180°, 270° и 360°.

2. Все правильные n-угольники с равными значениями числа n, но с разными размерами инвариантны относительно преобразования подобия. На рис. 2.1*а* приведены два правильных треугольника, и эта система из двух треугольников обладает симметрией подобия.

3. На рис. 2.1*б* приведен правильный шестиугольник, который инвариантен относительно поворотов на углы 60°, 120°, 180°, 240° и 360° с одновременным «перекрашиванием» его составных частей. Здесь цвет может обозначать некоторое физическое свойство, значение которого дискретно изменяется при указанных поворотах.

Наиболее важным случаем симметрии физических систем является инвариантность относительно таких преобразований пространства, которые не меняют расстояния между любыми точками пространства, или, что то же самое, оставляют неизменным скалярное произведение двух любых векторов в пространстве. Такие

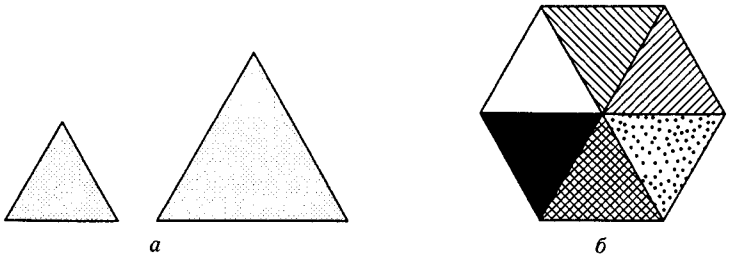


Рис. 2.1. Геометрические системы с симметрией подобия (*а*) и с цветной симметрией (*б*) (цветное изображение этого рисунка см. на форзаце)

преобразования, как это было указано в § 1.1, называются изометрическими преобразованиями.

В трехмерном пространстве существуют 4 типа изометрических преобразований: повороты вокруг прямой линии; отражения относительно плоскости (зеркальные отражения); отражение относительно точки (инверсия); параллельные переносы пространства как целого. Очевидно, что любые сочетания перечисленных изометрических преобразований (т. е. последовательно выполненные движения) в свою очередь являются изометрическими преобразованиями.

Конкретное преобразование, относительно которого инвариантна данная система, называется *операцией симметрии*. С операцией симметрии (или с множеством операций симметрии) связан некоторый геометрический образ, которым она обозначается. Такой геометрический образ называется *элементом симметрии*. Для операций поворота элементом симметрии является прямая, вокруг которой производится поворот и которая называется *поворотной осью симметрии*, для операции отражения — плоскость, в которой производится отражение, называемая *зеркальной плоскостью симметрии*. Для операции инверсии элементом симметрии является точка, относительно которой происходит отражение. Такая точка называется *центром инверсии*. Для трансляций элемент симметрии отсутствует. Элемент симметрии представляет собой некоторое множество точек пространства. Для плоскостей симметрии, поворотных осей и центра инверсии эти точки обладают тем свойством, что они являются неподвижными при соответствующих операциях симметрии.

Один и тот же элемент симметрии может отвечать некоторому множеству операций симметрии. Так, если система инвариантна относительно поворотов относительно некоторой прямой на углы $(360°/n)m$, $m = 1, 2, \ldots$, то им всем соответствует один и тот же элемент симметрии — поворотная ось n-го порядка. При этом угол $360°/n$ называется элементарным углом поворота относительно оси. Цветной шестиугольник, изображенный на рис. 2.1*б* (см. на форзаце), инвариантен относительно оси симметрии 6-го порядка с элементарным углом поворота 60°, каждый поворот вокруг которой сопровождается изменением цвета. Такая поворотная ось называется цветной осью симметрии 6-го порядка.

2.2. Основные положения теории групп

Помимо наглядного геометрического описания симметрии с помощью элементов симметрии широко применяется теория групп. Ее методы основаны на том замечательном обстоятельстве, что операции симметрии физических систем и геометрических объектов могут комбинироваться друг с другом, лишь образуя замкнутые множества, которые называются группами.

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

$$G = \{g_1, g_2, \ldots, g_k, \ldots\}.$$

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

Пусть на данном множестве G задана бинарная операция, согласно которой каждой упорядоченной паре из этого множества ставится в соответствие по некоторому правилу элемент из этого же множества G. Операция называется «умножением» и обозначается знаком $*$. Так, если элементы g_i и g_k принадлежат множеству G, то и поставленный им в соответствие элемент g_m также принадлежит множеству G, т. е.

$$g_i * g_k = g_m, \tag{2.1}$$

где $g_i, g_k, g_m \in G$. При этом обычно говорят, что множество G замкнуто относительно заданной операции «умножения».

Множество G называется *группой*, если для его элементов и заданной операции «умножения» выполняются следующие условия.

1. Умножение *ассоциативно*, т. е.

$$(g_i * g_k) * g_m = g_i * (g_k * g_m). \tag{2.2}$$

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

$$g_i * e = e * g_i = g_i. \tag{2.3}$$

Элемент e называется *единичным* (тождественным) 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

$$g_i^{-1} * g_i = g_i * g_i^{-1} = e. \tag{2.4}$$

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

Перечисленные свойства множества G, определяющие его как группу, часто называются *групповыми постулатами*.

В общем случае «умножение» элементов группового множества некоммутативно. Если же все элементы группы коммутируют друг с другом, то группа называется *абелевой*. Множество G может быть дискретным (конечным или бесконечным) и непрерывным. В соответствии с этим различают *дискретные* и *непрерывные* группы. Если количество элементов группового множества равно некоторому числу, то группа называется *конечной*. Количество элементов конечной группы называется ее *порядком*. При бесконечном числе элементов группового множества группа называется *бесконечной*.

Часто группы содержат подмножества, которые в свою очередь являются группами, замкнутыми относительно той же операции «умножения». Такие подмножества называются *подгруппами*. Очевидно, что любая группа имеет две тривиальные подгруппы — подгруппу, множество которой состоит лишь из единичного элемента e, и подгруппу, тождественную самой группе.

Пусть некоторая группа G порядка n содержит нетривиальную подгруппу R. Вследствие нетривиальности подгруппы R ее порядок r подчиняется неравенствам $1 < r < n$.

Для конечных групп справедлива

Теорема Лагранжа. *Порядок подгруппы является целым делителем порядка n группы, т. е.*

$$\frac{n}{r} = p. \tag{2.5}$$

Целое число p называется *индексом подгруппы* R в группе G. Группа G по отношению к R является *надгруппой*, что обозначается как $G \supset R$.

Введем еще одно важное понятие теории групп. Пусть R — некоторая подгруппа группы G, т. е. $R \subset G$. Обозначим через g_k элемент группы G, не входящий в подгруппу R ($g_k \in G$, $g_k \notin R$). Будем умножать этот элемент g_k на все элементы подгруппы R, оставляя всегда g_k левым сомножителем. Символически это записывается в виде $g_k * R$. Множество полученных значений образует так называемый *левый смежный класс* относительно подгруп-

пы R. Термин «левый» является существенным, так как в общем случае умножение элементов группового множества некоммутативно.

Правым смежным классом группы G относительно подгруппы R называется множество элементов, полученных перемножением всевозможных элементов $g_j \in R$ и g_k таким образом, что g_k является правым сомножителем, т. е. множество $R * g_k$. Очевидно, что оба смежных класса являются подмножествами группового множества G, так как оба класса были получены перемножением элементов группы G.

Любую группу G можно *разложить по подгруппе* R, представив ее групповое множество в виде объединения элементов правых или левых смежных классов:

$$\begin{aligned} G &= e * R \cup g_1 * R \cup g_2 * R \cup \ldots \cup g_{p-1} * R \\ G &= R * e \cup R * g_1 \cup R * g_2 \cup \ldots \cup R * g_{p-1}. \end{aligned} \qquad (2.6)$$

Правые и левые смежные классы по подгруппе в общем случае не совпадают. Если же разложения на правые и левые смежные классы по некоторой подгруппе совпадают, то такая подгруппа называется *инвариантной* или *нормальным делителем.*

Одним из наиболее полных способов описания конечной группы является ее представление в виде таблицы умножения, которая иногда называется *квадратом Кэли.* Чтобы получить квадрат Кэли 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.

Рассмотрим несколько примеров групп.

Пример 1. Пусть G — множество всех целых чисел Z. В качестве «умножения» зададим операцию сложения чисел. Покажем, что данное множество является группой. Очевидно, что множество всех целых чисел замкнуто относительно операции сложения, так как сумма любых целых чисел в свою очередь является целым числом. Проверим выполнение для данного множества групповых постулатов. Как известно, сложение чисел всегда ассоциативно. Единичным элементом является ноль, а каждому целому числу можно поставить в соответствие обратное — число, равное ему по модулю и имеющее противоположный знак. Следовательно, рассматриваемое множество является группой. Это дискретная абелева группа бесконечного порядка. Она имеет бесконечное количество подгрупп. Так, например, подмножество четных чисел образует подгруппу, в чем легко убедиться непосредственной проверкой.

Пример 2. Рассмотрим множество, состоящее из четырех матриц:

$$a = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad b = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix},$$

$$c = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad e = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

В качестве операции умножения возьмем операцию умножения матриц. Для доказательства того, что это множество является группой, построим «таблицу умножения» (квадрат Кэли) этого множества:

	a	**b**	**c**	**e**
a	b	c	e	a
b	c	e	a	b
c	e	a	b	c
e	a	b	c	e

Мы видим, что множество из перечисленных четырех матриц действительно замкнуто относительно операции умножения матриц. Умножение матриц, как известно, ассоциативно: в качестве единицы служит единичная матрица e, для матрицы a обратным элементом в данном множестве является матрица c, матрицы b и e совпадают с обратными. Таким образом, мы получили, что множество матриц a, b, c, e образует группу четвертого порядка. Нетрудно увидеть, что эта группа имеет нетривиальную подгруппу второго порядка, состоящую из элементов b и e. Квадрат Кэли для этой подгруппы имеет вид

	b	**e**
b	e	b
e	b	e

Пример 3. Рассмотрим множество, состоящее из преобразований поворота пространства вокруг некоторой прямой на углы 90°, 180°, 270° и 360°. В качестве операции «умножения» выберем последовательное выполнение поворотов, причем результатом «умножения» двух поворотов будет поворот вокруг той же оси на угол, равный сумме углов поворотов сомножителей по модулю 360°. Это значит, что если результирующий угол φ получится более 360°, то угол принимается равным $\varphi - 360°$. Обозначая операцию поворота значением угла поворота, составим таблицу «умно-

жения» для данного множества:

	90°	**180°**	**270°**	**360°**
90°	180°	270°	360°	90°
180°	270°	360°	90°	180°
270°	360°	90°	180°	270°
360°	90°	180°	270°	360°

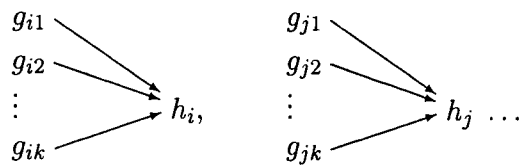
Нетрудно видеть, что данное множество также образует группу четвертого порядка, причем единичным элементом является поворот на 360°, взаимно обратными являются повороты на углы 90° и 270°, а поворот на 180° совпадает с обратным. Эта группа содержит нетривиальную подгруппу второго порядка, состоящую из поворотов на углы 180° и 360° с таблицей умножения

	180°	**360°**
180°	360°	180°
360°	180°	360°

Заметим, что рассмотренные нами группы матриц и поворотов в примерах 2 и 3 различаются лишь обозначением элементов группового множества и конкретным смыслом, вкладываемым в понятие операции «умножения». Математические свойства этих групп полностью идентичны. В этом смысле группы неразличимы и называются *изоморфными*. При этом говорят, что одна из групп является *изоморфным представлением* другой. В общем случае *изоморфизм* двух групп G и H означает, что между элементами групповых множеств имеет место взаимно-однозначное соответствие, т. е. если элементам g_i, $g_p \in G$ соответствуют элементы h_k, $h_n \in H$, то из $g_f = g_p * g_i$ и $h_f = h_n * h_k$ следует, что элементу g_f соответствует элемент h_f.

Изоморфные друг другу группы с точки зрения теории групп являются конкретными реализациями одной и той же группы, элементы которой не имеют конкретного геометрического смысла. Такие группы называются *абстрактными*. Свойства, установленные для абстрактной группы, справедливы для всех изоморфных ей конкретных групп.

Между двумя группами G и H может существовать и более общее соответствие, называемое *гомоморфизмом*. Пусть порядок группы G больше, чем порядок группы H. Тогда одному и тому же элементу h_i группы H могут быть сопоставлены сразу несколько элементов g_{i1}, g_{i2}, ... группы G. Схематически это можно представить следующим образом:



(2.7)

При этом произведение любых элементов $g_{im} * g_{jm}$ отображается в произведение элементов $h_i * h_j$.

Описывать (обозначать) группы можно несколькими способами. Для конечных групп небольшого порядка можно перечислить все элементы группового множества, указать операцию группового «умножения» и построить ее таблицу умножения. Однако для бесконечных групп и конечных групп достаточно большого порядка этот способ неприемлем.

Среди элементов группового множества всегда можно выделить конечное подмножество (в общем случае не являющееся подгруппой), такое, что при перемножении его элементов можно получить все остальные элементы группы. Такое подмножество называется множеством *генераторов* или *образующих* данной группы. Группы, обладающие одним генератором, называются *циклическими*. В циклических группах все элементы представляют собой «степени» одного генератора. Иначе говоря, все элементы циклической группы могут быть получены многократным перемножением ее генератора на себя. Нетрудно доказать, что циклическая группа обязательно является абелевой. Группы, приведенные в примерах 2 и 3, являются конечными циклическими.

Каждый элемент группы g_i является генератором некоторой циклической подгруппы. Порядок этой циклической подгруппы называется порядком элемента группы g_i.

В предыдущем параграфе мы ввели понятие элементов симметрии — поворотных осей симметрии, плоскостей симметрии и центра инверсии. Нетрудно убедиться, что каждому элементу симметрии соответствует некоторая циклическая группа преобразований. Так, циклическая группа, описанная в примере 3, отвечает оси симметрии четвертого порядка. Будем считать, что элемент симметрии имеет порядок, равный порядку соответствующей ему циклической группы.

Кроме отмеченных двух способов описания (обозначения) групп широко используется обозначение групп с помощью специальных символов. Мы также будем использовать символы при обозначении кристаллографических групп симметрии. Символика кристаллографических групп приводится в следующих параграфах данной главы.

2.3. Точечная симметрия кристаллов

Как уже упоминалось, в зависимости от постановки задачи кристалл может рассматриваться как материальный конечный объект (кристаллический образец) или как бесконечное кристаллическое пространство. Как конечный объект кристалл выступает в том случае, если он рассматривается как часть однородной анизотропной симметричной среды при исследовании макроскопических свойств — электрических, механических, магнитных, оптических и др. При этом характерные размеры, с которыми в этом случае имеет дело экспериментатор, на несколько порядков больше длин элементарных трансляций. В данной главе мы будем рассматривать кристалл как конечное тело.

Для любой конечной (т. е. ограниченной в пространстве) физической системы можно сформулировать следующую теорему:

Теорема 2.1. *Все элементы симметрии конечной (т. е. ограниченной в пространстве) физической системы должны пересекаться хотя бы в одной точке.*

Доказательство проведем от противного. Пусть конечная физическая система инвариантна относительно отражений в двух непересекающихся плоскостях симметрии. Непересекающиеся плоскости взаимно параллельны. Зафиксируем некоторую произвольную точку M_1 на одной из плоскостей симметрии m_1 (рис. 2.2).

По определению симметрии для точки M_1 найдется эквивалентная точка M_2, полученная из точки M_1 зеркальным отражением в плоскости m_2. Так как точка M_2 эквивалентна точке M_1, то

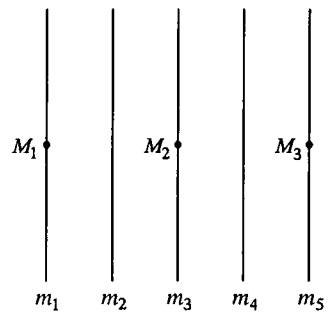


Рис. 2.2. К доказательству теоремы 2.1 о симметрии конечных физических систем

через нее проходит плоскость симметрии m_3, параллельная плоскости симметрии m_1. Отражением в плоскости m_3 точка M_1 преобразуется в эквивалентную ей точку M_3, через которую проходит плоскость симметрии m_5, и т. д. Поскольку точки M_1, M_2, M_3, ... неразличимы в любом смысле, то мы получим, что через эти точки

должны проходить плоскости зеркального отражения m_3, m_5, ..., относительно которых данная система инвариантна. Кроме того, если одна точка принадлежит рассматриваемой системе, то из их эквивалентности следует, что они все принадлежат этой системе. Продолжая данную процедуру, мы получим, что точки M_i, принадлежащие нашей физической системе, образуют бесконечный в пространстве ряд точек, т. е. рассматриваемая система является бесконечной. Таким образом, мы пришли к противоречию при рассмотрении конечной физической системы с непересекающимися плоскостями симметрии. Из этого следует, что для конечной системы зеркальные плоскости симметрии должны пересекаться хотя бы в одной точке.

Аналогично рассуждая, можно получить, что оси симметрии, данной системы должны пересекаться хотя бы в одной точке. Центр инверсии конечной системы должен быть единственным и совпадать с той же точкой. Теорема 2.1 доказана.

Следствие. *В любой конечной физической системе есть хотя бы одна точка, неподвижная при всех преобразованиях симметрии этой системы.*

Действительно, элемент симметрии как некоторое геометрическое место точек содержит точки, неподвижные относительно данного преобразования. Поэтому точка, принадлежащая одновременно нескольким элементам симметрии, должна быть неподвижной относительно всех преобразований симметрии данной физической системы.

Симметрия конечных физических систем, элементы симметрии которых пересекаются хотя бы в одной точке, называется *точечной*.

Мы можем теперь перечислить операции симметрии, относительно которых может быть инвариантна конечная физическая система. Такие операции назовем *точечными операциями симметрии*. Очевидно, что трансляции и любые другие операции симметрии, содержащие переносы пространства как целого, входят в противоречие с конечностью системы. Следовательно, для конечных систем могут быть характерны повороты, отражения, инверсия и любые их сочетания.

Перечисленные операции симметрии мы будем обозначать следующим образом. Поворотам вокруг осей симметрии мы будем ставить в соответствие целые числа, равные порядку оси симметрии n, относительно которой производился данный поворот. Если данный поворот отвечает p-кратному повороту вокруг оси n-го порядка, то символ такой операции симметрии будет n^p. Так, например, повороты вокруг оси 4-го порядка на углы 90°, 180°, 270° и 360° будут обозначаться символами соответственно 4^1, 4^2, 4^3 и 4^4. Последняя операция, конечно, эквивалентна тождествен-

ному преобразованию. Отражения в плоскостях симметрии обозначаются буквой m, операция инверсии — $\bar{1}$. Этим операциям симметрии соответствуют в качестве элементов симметрии прямые, плоскости и точки (оси симметрии, зеркальные плоскости симметрии и центры инверсии или центры симметрии). Оси симметрии n-го порядка обозначаются символами L_n или цифрами n, плоскости симметрии — буквами P или m, центр инверсии — буквой C или символом $\bar{1}$.

Рассмотрим операции симметрии, представляющие собой сочетания перечисленных точечных операций симметрии. Операция, представляющая собой последовательное выполнение поворота на угол φ и отражения в плоскости, перпендикулярной оси поворота, называется *зеркальным поворотом* порядка $n = 360°/\varphi$. Он обозначается символом $\mathring{n}^p$, где n — конкретное значение порядка поворота, а p — кратность поворота. Точку пересечения оси поворота и плоскости отражения, характерную для зеркально-поворотной оси, назовем *особой точкой.*

Операция симметрии, которую можно описать сочетанием поворота на угол φ и инверсии в точке, расположенной на оси поворота, называется *инверсионным поворотом* порядка $n = 360°/\varphi$. Он обозначается символом $\bar{n}^p$. Элементом симметрии для инверсионных поворотов являются *инверсионные оси n-го порядка*, которые представляют собой совокупность прямой и точки, называемой *особой точкой* инверсионной оси.

Инверсионные оси обозначаются символом L_{in} или $\bar{n}$. Зеркально-поворотные оси симметрии мы будем обозначать символом $\mathring{n}$. Как будет показано ниже, каждую зеркально-поворотную ось можно описать некоторой эквивалентной инверсионной осью.

Для математического описания симметрических свойств конечных физических систем чрезвычайно важной является следующая теорема:

Теорема 2.2. *Множество всех изометрических операций симметрии конечной физической системы образует группу.*

Доказательство. Пусть G — множество всех операций симметрии, относительно которых конечная физическая система является инвариантной. Как уже было доказано, все элементы симметрии такой системы должны пересекаться, т. е. должна быть хотя бы одна точка, которая остается неподвижной при всех симметрических преобразованиях из множества G. Это означает, что операциями симметрии конечных систем могут быть повороты, отражения, инверсия, а также операции, представляющие собой их сочетания. Примем в качестве операции группового умножения последовательное выполнение симметрических операций, а в качестве результата — движение, эквивалентное таким последовательно выполняемым операциям.

Обозначим совокупность геометрических и негеометрических качеств данной системы символом A. Тогда инвариантность объекта A относительно операции g_i, принадлежащей множеству G, можно символически записать так:

$$g_i * A = A. \tag{2.8}$$

Сначала рассмотрим действие произведения операций симметрии $g_i * g_k$ на объект A. Действие произведения операций эквивалентно действию правого сомножителя на объект и последующему действию левого сомножителя на результат первого действия. Вследствие определения (2.8) имеем

$$(g_i * g_k) * A = g_i * (g_k * A) = g_i * A = A.$$

Следовательно, произведение $g_i * g_k$ также принадлежит множеству G, т. е. множество операций g_i замкнуто относительно введенной операции умножения.

Ассоциативность операции умножения доказывается непосредственно. Вначале вычислим величину $(g_i * g_k) * g_m * A$. Последовательно применяя определение (2.8), получаем

$$(g_i * g_k) * g_m * A = g_i * g_k * A = g_i * A = A.$$

Затем изменим порядок выполнения операций

$$g_i * (g_k * g_m) * A = g_i * A = A. \tag{2.9}$$

Среди операций симметрии любой физической системы имеется поворот на 0° (или на 360°), который является единичным элементом.

Найдем для каждой операции симметрии обратный элемент. Каждому повороту на φ градусов обратным является поворот на $-\varphi$ (т. е. на $360° - \varphi$) градусов. Нетрудно непосредственно убедиться, что отражение и инверсия совпадают со своими обратными операциями.

Таким образом, операции g_i множества G обладают всеми атрибутами группы. Теорема 2.2 доказана.

Итак, мы показали, что набор операций симметрии физической системы не может быть произвольным, а обязательно должен образовывать группу в математическом смысле этого слова. Группы симметрии конечных физических систем называются *точечными группами симметрии.*

Элементы симметрии любой точечной группы пересекаются хотя бы в одной точке, и поэтому их совокупность может быть изображена на стереографической проекции. Каждая ось симметрии (прямая) в общем случае изображается на стереографической проекции двумя точками. Для того чтобы различить оси разных порядков, в точках проекции оси ставятся специальные символы —

правильные n-угольники, соответствующие порядку оси симметрии. Плоскости симметрии изображаются сплошной линией, для инверсионных осей также используются особые обозначения, которые будут приведены ниже.

Напомним, что в данной главе мы рассматриваем кристалл как объект, имеющий конечные размеры, которые много больше, чем длины элементарных трансляций. Следовательно, и симметрию кристаллического пространства мы можем рассматривать с учетом этого предположения. При этом кристаллическое пространство приближенно рассматривается как конечная система, и его симметрия будет обладать свойствами, рассмотренными в данном параграфе. В этом смысле мы в дальнейшем будем говорить о *точечной симметрии кристаллического пространства* и описывать ее *точечными группами симметрии кристаллического пространства.*

2.4. Матричный метод описания операций симметрии

Из аналитической геометрии известно, что любое изометрическое преобразование может быть описано с помощью матриц. С другой стороны, мы знаем, что для любой группы можно построить матричное представление, в частности, записать изоморфную группу матриц. Поэтому очень важным является представление произвольной операции симметрии в виде некоторой матрицы.

Идея матричного метода описания операций симметрии основана на том, что при наличии симметрии в пространстве можно выбрать симметрично эквивалентные (т. е. связанные данной операцией симметрии) системы координат.

Таким образом, каждой симметрической операции могут быть поставлены в соответствие определенные матрицы a_{ij} и b_{ij}, характеризующие связь двух базисов, которые переходят друг в друга при преобразовании симметрии.

Из матричной алгебры известно, что детерминант матрицы преобразования равен отношению смешанных произведений базисных векторов исходной и преобразованной систем координат. Абсолютная величина смешанного произведения базисных векторов равна объему параллелепипеда, построенного на этих векторах, и при изометрических преобразованиях величина объема не изменяется. Следовательно, детерминант матрицы любого точечного преобразования симметрии должен равняться $+1$ или -1. В соответствии со значением детерминанта матрицы преобразования a_{ij} все операции симметрии подразделяются на операции первого рода ($\det a_{ij} = +1$) и второго рода ($\det a_{ij} = -1$). Операции первого рода (повороты) не изменяют знака смешанного произведения базисных векторов системы координат, операции второго рода (отражения, инверсия и т. п.) преобразуют правую

систему координат (тройку базисных векторов) в левую и наоборот.

Матрица преобразования системы координат, которое эквивалентно двум последовательно выполненным преобразованиям, равна произведению матриц этих преобразований. Этим свойством мы будем широко пользоваться при описании симметрии кристаллов. Сейчас заметим, что две последовательно выполненные операции симметрии первого рода или второго рода эквивалентны операции первого рода, так как детерминант матрицы-произведения равен произведению детерминантов матриц-сомножителей. Если же последовательно выполняются операции первого и второго рода, то им всегда эквивалентна операция второго рода.

Для матричного описания операций симметрии в принципе можно использовать любые базисы. Однако для решения конкретных задач выбираются наиболее удобные системы координат. В частности, при описании физических свойств кристаллов наиболее удобной является декартова система координат. Для декартовых систем координат элементами матриц преобразований являются значения косинусов углов между соответствующими единичными базисными векторами — направляющие косинусы. Так как косинус — функция четная, нам достаточно составить матрицу абсолютных величин углов между новыми и старыми осями. Элементом матрицы φ_{ij} является абсолютная величина угла между i-й «новой» осью и j-й «старой».

Рассмотрим примеры матриц различных точечных операций симметрии.

Матрица тождественного преобразования. Легко получить, что матрица тождественного преобразования в 3-мерном пространстве есть единичная матрица

$$e = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Поворот против часовой стрелки на некоторый угол $\varphi = 2\pi/n$. Для описания выберем ортогональную систему координат (не обязательно кристаллографическую) с базисными векторами $\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \mathbf{X}_3$, причем пусть вектор $\mathbf{X}_3$ совпадает с осью поворота. Этот поворот мы будем обозначать символом $n(X_3)$ (рис. 2.3).

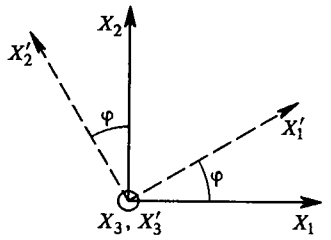


Рис. 2.3. К выводу матриц поворотов вокруг оси X_3 на произвольный угол φ

Для заданного поворота матрица абсолютных величин углов между векторами $\mathbf{X}'_i$ и $\mathbf{X}_j$ будет иметь вид

$$\varphi_{ij} = \begin{bmatrix} \varphi & \pi/2-\varphi & \pi/2 \\ \pi/2+\varphi & \varphi & \pi/2 \\ \pi/2 & \pi/2 & 0 \end{bmatrix},$$

а матрица направляющих косинусов —

$$a_{ij} = \begin{bmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi & 0 \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \qquad (2.10)$$

Нетрудно аналогичным путем получить матрицы поворота на угол φ вокруг координатных осей X_1 и X_2. Можно непосредственно убедиться, что детерминанты полученных матриц равны $+1$, т. е. повороты являются операциями первого рода.

Повороты по часовой стрелке описываются такими же матрицами вида (2.10), в которых угол φ полагается отрицательным.

В качестве важных частных случаев приведем матрицы поворотов на угол π вокруг осей 2-го порядка, совпадающих с координатными осями:

$$2^1(X_1) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad 2^1(X_2) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix},$$
$$2^1(X_3) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \qquad (2.11)$$

Поворот вокруг оси 2-го порядка, лежащей в координатной плоскости. Пусть ось 2-го порядка лежит в координатной плоскости X_1OX_2 и образует угол β с осью OX_1 (рис. 2.4). Из рисунка следует, что матрица абсолютных величин углов между новыми осями и старыми состоит из следующих элементов:

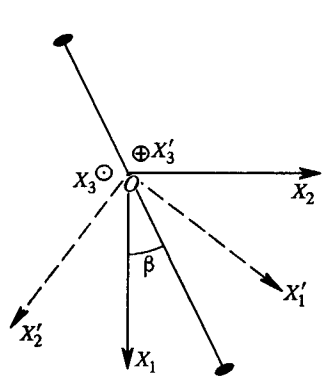
$$\varphi_{ij} = \begin{bmatrix} 2\beta & \pi/2-2\beta & \pi/2 \\ \pi/2-2\beta & \pi-2\beta & \pi/2 \\ \pi/2 & \pi/2 & \pi \end{bmatrix}. \qquad (2.12)$$

Матрица косинусов углов получит вид

$$a_{ij} = \begin{bmatrix} \cos(2\beta) & \sin(2\beta) & 0 \\ \sin(2\beta) & -\cos(2\beta) & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}. \qquad (2.13)$$

Детерминант матрицы (2.13), как легко видеть, равен $+1$.

Отражение в плоскости симметрии. Пусть плоскость отражения проходит через ось X_3 и составляет угол θ с осью X_1 (рис. 2.5), проходя при этом через первый и третий квадранты системы координат. Ее нормаль лежит, естественно, во втором и четвертом квадрантах.



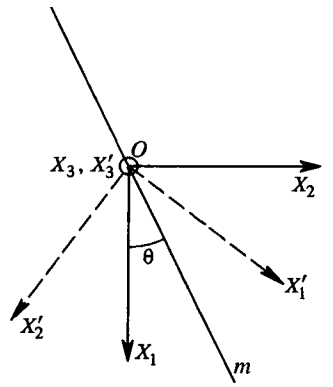


Рис. 2.4. К выводу матриц поворотов вокруг оси 2-го порядка, лежащей в координатной плоскости X_1OX_2. Значками, закрашенными темными овалами, обозначена ось 2-го порядка, расположенная в плоскости рисунка

Рис. 2.5. К выводу матриц отражений в плоскостях симметрии, параллельных оси OX_3

Матрица абсолютных величин углов между новыми и старыми осями запишется как

$$\varphi_{ij} = \begin{bmatrix} 2\theta & \pi/2-2\theta & \pi/2 \\ \pi/2-2\theta & \pi-2\theta & \pi/2 \\ \pi/2 & \pi/2 & 0 \end{bmatrix}, \qquad (2.14)$$

а матрица косинусов — как

$$a_{ij} = \begin{bmatrix} \cos(2\theta) & \sin(2\theta) & 0 \\ \sin(2\theta) & -\cos(2\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \qquad (2.15)$$

Детерминант матрицы (2.15) равен -1, т. е. отражение является операцией второго рода.

Теперь возьмем аналогичную плоскость отражения, но расположенную во втором и четвертом квадрантах. Нормаль к плоскости пройдет через первый и третий квадранты, и матрицы φ_{ij} и

a_{ij} примут вид

$$\varphi_{ij} = \begin{bmatrix} 2\theta & \pi/2+2\theta & \pi/2 \\ \pi/2+2\theta & \pi-2\theta & \pi/2 \\ \pi/2 & \pi/2 & 0 \end{bmatrix}, \tag{2.16}$$

$$a_{ij} = \begin{bmatrix} \cos(2\theta) & -\sin(2\theta) & 0 \\ -\sin(2\theta) & -\cos(2\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \tag{2.17}$$

Аналогично строятся матрицы для произвольно ориентированных плоскостей отражения, содержащих другие координатные оси. Матрицы для важных частных случаев — отражений в плоскостях, перпендикулярных координатным осям, — приведены ниже:

$$m(X_1) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad m(X_2) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad m(X_3) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}. \tag{2.18}$$

Зеркальный поворот на угол φ вокруг оси координат. Рассмотрим зеркальный поворот на некоторый угол φ вокруг оси OX_3, т. е. операцию симметрии, представляющую собой сочетание поворота против часовой стрелки на некоторый угол φ вокруг оси и отражения в плоскости, ей перпендикулярной. Представим данную операцию симметрии в виде произведения поворота вокруг оси OX_3 на угол φ и отражения в плоскости X_1OX_2. Матрица зеркального поворота может быть получена как произведение соответствующих матриц $m(X_3)$ и $N(X_3)$, т. е. третьей матрицы (2.18) и матрицы (2.10), и записывается в виде

$$m(X_3) * N(X_3) = \begin{bmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi & 0 \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}. \tag{2.19}$$

Нетрудно убедиться, что детерминант этой матрицы равен -1, т. е. зеркальный поворот является операцией второго рода. Методика получения матриц зеркального поворота на произвольный угол φ вокруг других координатных осей аналогична.

Инверсия. Операция инверсии в начале системы координат приводит к изменению направления всех осей системы координат на противоположные. Матрица инверсии при любом выборе базисных векторов имеет вид

$$\bar{1} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}. \tag{2.20}$$

Инверсионный поворот на угол φ вокруг оси координат. Инверсионный поворот представляет собой последовательность обычного поворота вокруг оси и инверсии в точке, расположенной на этой оси. Рассмотрим инверсионный поворот на некоторый угол φ вокруг оси OX_3. Матрицу этого поворота вычислим как произведение матрицы инверсии (2.20) и обычного поворота вокруг оси OX_3 (2.10):

$$\bar{1} * N(X_3) = \begin{bmatrix} -\cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & -\cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}. \tag{2.21}$$

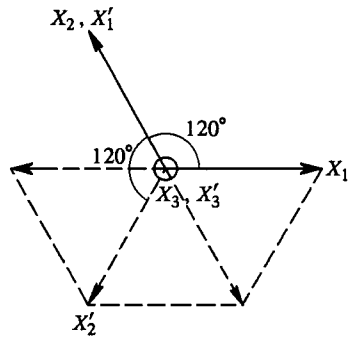


Рис. 2.6. К выводу матрицы поворота вокруг оси 3-го порядка в косоугольной кристаллографической системе координат

Непосредственным расчетом можно получить, что детерминант этой матрицы равен -1, т. е. инверсионный поворот так же, как и зеркальный, является операцией второго рода.

Операции симметрии кристаллического пространства описываются точно так же, однако при этом естественно в качестве базисов использовать *кристаллографические базисы*, связанные некоторой точечной операцией симметрии кристаллического пространства. Тогда каждой операции симметрии кристаллического пространства будут соответствовать операции α_{ij} и β_{ij}, описанные в § 1.8.

Пусть кристаллическое пространство инвариантно относительно некоторой точечной операции симметрии g, и $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ — базисные векторы координатных трансляций. Тогда операцией симметрии g этот базис преобразуется в кристаллографический базис $\mathbf{A}$, $\mathbf{B}$, $\mathbf{C}$, причем $|\mathbf{A}| = |\mathbf{a}|$, $|\mathbf{B}| = |\mathbf{b}|$, $|\mathbf{C}| = |\mathbf{c}|$, и углы между координатными осями сохраняются. При этом в соответствии с § 1.8 элементами матриц операции симметрии будут являться коэффициенты разложения базисных векторов одной системы координат по базисным векторам другой и принимают значения 0 и ± 1.

Элементарные трансляции решетки, образующие базисные векторы кристаллографической системы координат, в общем случае не перпендикулярны друг другу, поэтому часто необходимо использовать *косоугольные системы* координат. В качестве примера

рассмотрим матрицы поворота вокруг оси 3-го порядка, параллельной оси X_3. Для вывода этих матриц повернем базис на 120° против часовой стрелки вокруг оси X_3. Оси X_1 и X_2 лежат в плоскости, перпендикулярной оси X_3, и, будучи связанными операцией поворота на 120° вокруг оси 3-го порядка, составляют угол 120° (рис. 2.6).

Записывая разложение векторов нового базиса по векторам старого, получим матрицу, все элементы которой имеют целочисленные (или нулевые) значения:

$$3^1(X_3) = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \qquad (2.22)$$

Перемножение матрицы (2.22) на себя дает матрицу поворота на угол 240° (или на эквивалентный ему угол −120°):

$$3^2(X_3) = \begin{bmatrix} -1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = 3^{-1}(X_3). \qquad (2.23)$$

Умножив матрицу $3^2(X_3)$ на $3^1(X_3)$, легко убедится, что $3^3(X_3) = e$, т. е. трехкратный поворот на 120° эквивалентен тождественному преобразованию.

В кристаллографических группах симметрии встречаются оси симметрии 3-го порядка, расположенные по телесной диагонали ортогональной кристаллографической системы координат. Очевидно, что поворот на 120° вокруг такой оси приводит к тому, что оси новой системы координат располагаются параллельно осям исходной системы и масштабы у них одинаковы. Это означает, что матрицы поворотов вокруг такой оси будут содержать в качестве элементов лишь единицы и нули. Так, например, поворот системы координат вокруг оси 3-го порядка 3_{XYZ} против часовой стрелки на угол 120° описывается матрицей

$$3^1(XYZ) = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

2.5. Точечные операции симметрии кристаллического пространства

Количество точечных групп, которые описывают симметрию различных физических систем, бесконечно. Это следует хотя бы из того, что имеется бесконечное количество поворотных осей симметрии, и в природе можно наблюдать объекты самой разной симметрии. Однако решетчатый характер кристаллического пространства накладывает очень сильные ограничения на виды точечной симметрии кристаллов. Прежде всего мы должны исследовать эти ограничения. Это можно сделать с помощью одной из самых важных теорем кристаллографии и физики твердого тела.

Теорема 2.3. *Бесконечная кристаллическая решетка может быть инвариантна лишь относительно следующих точечных операций симметрии:*

1) *инверсии;*
2) *отражения в плоскости;*
3) *поворотов на углы* π, $2\pi/3$, $\pi/2$, $\pi/3$;
4) *операций, являющихся сочетаниями перечисленных.*

Доказательство. Возможность наличия инверсионной симметрии кристаллической решетки может быть доказано в более сильной форме — *любая кристаллическая решетка всегда центросимметрична.* Действительно, если вектор $u\mathbf{a} + b\mathbf{b} + w\mathbf{c}$, где u, v, w — любые целые числа, а $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ — векторы трансляций, является трансляцией, то вектор $-u\mathbf{a}-v\mathbf{b}-w\mathbf{c}$ также представляет собой вектор трансляции. Оба этих вектора трансляции связаны операцией инверсии. Таким образом, в бесконечном кристаллическом пространстве любому вектору трансляции обязательно найдется вектор трансляции, связанный с ним операцией инверсии. Из этого следует, что любому узлу решетки с индексами $[[uvw]]$ соответствует узел с индексами $[[\overline{u}\,\overline{v}\,\overline{w}]]$, т. е. *любая бесконечная кристаллическая решетка центросимметрична.* Подчеркнем, что в данном случае мы имеем дело с кристаллической решеткой как бесконечным множеством векторов трансляций (или узлов решетки). Естественно, атомная структура кристаллов не всегда центросимметрична.

Возможность инвариантности кристаллической решетки относительно операции отражения в плоскости симметрии можно доказать, приведя конкретный пример такой решетки. Рассмотрим решетку, элементарные трансляции которой взаимно перпендикулярны (рис. 2.7). Из рисунка непосредственно можно убедиться в наличии плоскостей симметрии, перпендикулярных плоскости рисунка и проходящих через узлы решетки и через середины межузловых расстояний.

Перейдем теперь к доказательству того, что кристаллическая решетка может быть инвариантна лишь относительно перечисленных в теореме поворотов. Пусть кристаллическая решетка инвариантна относительно поворотной оси симметрии с элементарным поворотом $\varphi = 2\pi/n$. Выберем произвольную точку A на оси симметрии, которая перпендикулярна плоскости чертежа (рис. 2.8).

Пусть отрезок AB совпадает с некоторой трансляцией решетки. Тогда точка B гомологична точке A, в частности, она лежит на оси

симметрии того же порядка, что и точка A. Поворотами вокруг осей симметрии точек A и B на углы $+\varphi$ и $-\varphi$ мы можем построить точки D и C, гомологичные точкам A и B. В частности, через все четыре точки проходят взаимно параллельные оси симметрии

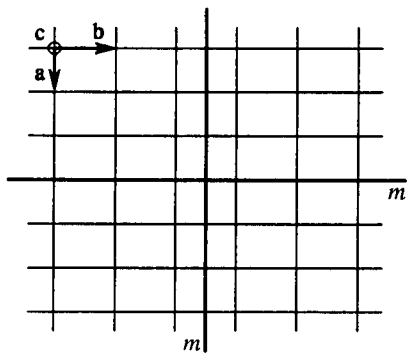


Рис. 2.7. Кристаллическая решетка со взаимно перпендикулярными элементарными трансляциями. Решетка инвариантна относительно плоскостей симметрии m

одинакового порядка. Кроме того, все точки A, B, C, D — узлы решетки, т. е. отрезок DC совпадает с некоторой трансляцией решетки.

Из точек A и B опустим на отрезок CD перпендикуляры AM и BN. Запишем соотношения между длинами отрезков AB и CD:

$$DC = DM + MN + NC.$$

Используя равенство длин отрезков $MN = AB$, получаем

$$DC = 2AD\sin\alpha + AB = 2AD\sin\left(\varphi - \frac{\pi}{2}\right) + AB = \\ = -2AD\cos\varphi + AB.$$

Поскольку отрезки DC и AB совпадают с параллельными трансляциями, то длина отрезка DC равна целому числу длин трансляций AB. Учитывая, что отрезок AD был получен поворотом отрезка AB на угол φ (и следовательно, $AB = AD$), получим уравнение

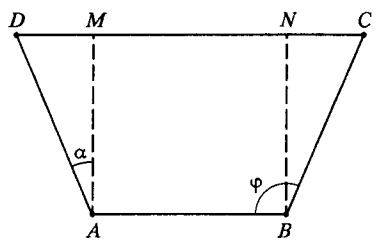


Рис. 2.8. К доказательству теоремы о возможной симметрии кристаллической решетки. Угол $\alpha = \varphi - \pi/2$

$$n \cdot AB = -2AB\cos\varphi + AB \quad \text{или} \quad \cos\varphi = \frac{1-n}{2},$$

где n — целое число.

Учитывая, что $\cos\varphi$ по модулю не может быть больше единицы, составим таблицу допустимых значений углов φ, а значит, и порядков осей симметрии, относительно которых может быть инвариантна кристаллическая решетка.

Таблица 2.1. **Элементарные углы поворотов φ и порядки N осей симметрии, которые могут описывать симметрию кристаллических решеток**

n	$\cos\varphi$	φ	Порядок оси N
-1	1	0	1
0	1/2	$\pi/3$	6
1	0	$\pi/2$	4
2	$-1/2$	$2\pi/3$	3
3	-1	π	2

Из табл. 2.1 видно, что кристаллическая решетка может быть инвариантна только относительно поворотов вокруг осей 1-го, 2-го, 3-го, 4-го и 6-го порядков. Из этого следует, что и все кристаллическое пространство может быть инвариантно лишь относительно тех же операций симметрии.

Если кристаллическая решетка инвариантна относительно двух операций симметрии, то оно инвариантно относительно их последовательного выполнения. Это означает, что в число возможных точечных операций симметрии кристаллического пространства мы должны включить и операции симметрии, представляющие собой сочетания вышеперечисленных в данной теореме операций. Теорема доказана.

Итак, мы получили, что бесконечная кристаллическая решетка может быть инвариантна лишь относительно конечного множества операций симметрии. Эти операции симметрии, а также им соответствующие элементы симметрии называются *кристаллографическими.*

Операциями симметрии, представляющими собой сочетания поворотов, отражений и инверсии, как мы уже видели, являются зеркальные и инверсионные повороты. Рассмотрим более подробно кристаллографические зеркальные и инверсионные повороты, а также циклические группы, ими порождаемые.

Зеркальные повороты. Как уже указывалось выше, зеркальные повороты представляют собой сочетание поворота вокруг

оси и последующего отражения в плоскости, перпендикулярной этой оси.

Поворот 1-го порядка (на 0°) в комбинации с отражением дает, естественно, отражение, т. е. $\overset{\circ}{1}= m$. Следовательно, зеркально-поворотная ось 1-го порядка тождественна зеркальной плоскости симметрии.

Поворот 2-го порядка и отражение в перпендикулярной к оси плоскости дает зеркальный поворот 2-го порядка. Записывая и перемножая матрицы, отвечающие повороту вокруг оси 2-го порядка и отражению в перпендикулярной плоскости, получим, что данное сочетание эквивалентно инверсии

$$\overset{\circ}{2}{}^{1} = \begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix} * \begin{bmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix} = \bar{1}. \quad (2.24)$$

Рассмотрим операцию симметрии, представляющую собой сочетание поворота вокруг оси 3-го порядка и отражения в перпендикулярной плоскости. Матрица поворота вокруг оси 3-го порядка в кристаллографической системе координат была получена в предыдущем параграфе (2.22). Перемножая ее с матрицей отражения в плоскости, перпендикулярной оси X_3, получим матрицу зеркального поворота 3-го порядка

$$\overset{\circ}{3}{}^{1}(X_3) = \begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix} * \begin{bmatrix}0 & 1 & 0\\ -1 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}0 & 1 & 0\\ -1 & -1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix}. \quad (2.25)$$

Легко проверить, что детерминант матрицы (2.25) равен -1, т. е. рассматриваемая операция симметрии является операцией второго рода.

Умножая матрицу (2.25) на себя последовательно несколько раз, получим

$$\overset{\circ}{3}{}^{2}(X_3) = 3^2(X_3), \quad \overset{\circ}{3}{}^{3}(X_3) = m(X_3), \quad \overset{\circ}{3}{}^{4}(X_3) = 3^1(X_3),$$
$$\overset{\circ}{3}{}^{5}(X_3) = \overset{\circ}{3}{}^{-1}(X_3), \quad \overset{\circ}{3}{}^{6}(X_3) = e.$$

Знаком $\overset{\circ}{3}{}^{-1}(X_3)$ обозначается операция зеркального поворота на угол 120° в обратную сторону, иначе говоря, на угол 240°. Матрица этого поворота

$$\overset{\circ}{3}{}^{-1}(X_3) = \begin{bmatrix}-1 & -1 & 0\\ 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix}$$

отличается от матрицы (2.23) лишь знаком элемента α_{33}.

Таким образом, зеркальный поворот на 120° является генератором циклической группы 6-го порядка со следующим групповым множеством:

$$G = \{\overset{\circ}{3}{}^{1}, 3^2, m, 3^1, \overset{\circ}{3}{}^{-1}, e\}. \quad (2.26)$$

Отметим, что данная группа содержит две нетривиальные циклические подгруппы, а именно: подгруппу, порожденную поворотом вокруг оси 3-го порядка $\{e, 3^1, 3^2\}$, и подгруппу, порожденную отражением $\{e, m\}$. Таким образом, в составе этой группы самостоятельно присутствуют как повороты вокруг оси 3-го порядка (обычные и зеркальные), так и отражения в перпендикулярной плоскости.

Для исследования зеркального поворота 4-го порядка можно построить матрицу обычного поворота 4-го порядка, подставив в формулу (2.10) значение угла $\varphi = \pi/2$, и перемножить ее с матрицей отражения в плоскости, перпендикулярной поворотной оси. Матрица зеркального поворота на 90° имеет вид

$$\overset{\circ}{4}{}^{1}(X_3) = \begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix} * \begin{bmatrix}0 & 1 & 0\\ -1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}0 & 1 & 0\\ -1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix}. \quad (2.27)$$

С помощью матричной алгебры можно убедиться, что зеркальный поворот на 90° генерирует следующую циклическую группу 4-го порядка:

$$G = \{\overset{\circ}{4}{}^{1}, 2^1, \overset{\circ}{4}{}^{-1}, e\}. \quad (2.28)$$

Видно, что в данную группу в качестве подгруппы входит циклическая подгруппа поворотов вокруг оси 2-го порядка.

Аналогично можно построить матрицу зеркального поворота на 60°. Матрицу обычного поворота вокруг оси X_3 на угол $\varphi = \pi/3$ удобнее записать, используя ту же кристаллографическую косоугольную систему координат, как и при выводе матрицы поворота 3-го порядка. Разлагая векторы нового базиса по векторам старого, получим матрицу поворота на 60° (рис. 2.9)

$$6^1(X_3) = \begin{bmatrix}1 & 1 & 0\\ -1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}. \quad (2.29)$$

Матрицу зеркального поворота 6-го порядка получим, перемножая матрицу отражения $m(X_3)$ на матрицу (2.29):

$$\overset{\circ}{6}{}^{1}(X_3) = \begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix} * \begin{bmatrix}1 & 1 & 0\\ -1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}1 & 1 & 0\\ -1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix}. \quad (2.30)$$

Зеркальный поворот $\overset{\circ}{6}{}^1$ порождает циклическую группу 6-го порядка

$$G = \{\overset{\circ}{6}{}^1, 3^1, \overline{1}, 3^2, \overset{\circ}{6}{}^5, e\}. \tag{2.31}$$

Полученная циклическая группа, как это видно непосредственно из группового множества, содержит циклическую подгруппу поворотов вокруг оси 3-го порядка $\{e, 3^1, 3^2\}$, а также циклическую подгруппу, порожденную инверсией $\{e, \overline{1}\}$.

Для операций симметрии, представляющих собой сочетания поворотов с отражениями в плоскостях симметрии, которые не перпендикулярны осям поворотов, ниже в § 2.6 и 2.8 будет показано, что они являются либо поворотами, либо отражениями, либо зеркальными поворотами.

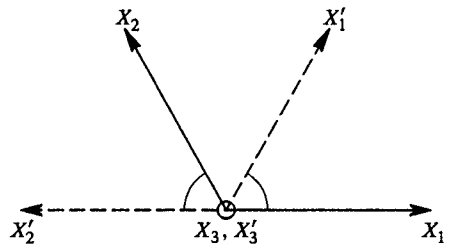


Рис. 2.9. К выводу матрицы поворота вокруг оси 6-го порядка в косоугольной кристаллографической системе координат

Инверсионные повороты. Инверсионный поворот представляет собой движение, являющееся сочетанием поворота вокруг некоторой оси на угол $\varphi = 2\pi/n$ и инверсии в точке, лежащей на оси. Рассмотрим подробно все такие кристаллографические операции симметрии и порождаемые ими циклические группы.

Инверсионный поворот 1-го порядка представляет собой инверсию $\overline{1}$. Читателю предлагается показать, что инверсионный поворот 2-го порядка совпадает с отражением в плоскости симметрии, перпендикулярной оси поворота, т. е. $\overline{2}^1 = m$.

Рассмотрим инверсионный поворот 3-го порядка. Его матрицу можно получить, перемножая матрицу инверсии на матрицу поворота на угол 120°:

$$\overline{3}^1(X_3) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}. \tag{2.32}$$

Читатель без труда может убедиться, что получившаяся матрица инверсионного поворота на 120° совпадает с матрицей зеркального поворота на 300°, т. е. матрицы $\overline{3}^1$ и $\overset{\circ}{6}{}^5$ описывают эквивалентные операции.

Умножая полученную матрицу $\overline{3}^1(X_3)$ на себя и сравнивая матрицы произведений с ранее полученными матрицами, запишем в краткой форме соотношения:

$$\overline{3}^2 = 3^2, \quad \overline{3}^3 = \overline{1}, \quad \overline{3}^4 = 3^1, \quad \overline{3}^5 = \overset{\circ}{6}{}^1, \quad \overline{3}^6 = e.$$

Следовательно, инверсионный поворот на угол 120° порождает циклическую группу 6-го порядка

$$G = \{\overline{3}^1 = \overset{\circ}{6}{}^5, 3^2, \overline{1}, 3^1, \overline{3}^5 = \overset{\circ}{6}{}^1, e\}. \tag{2.33}$$

Нетрудно видеть, что это групповое множество полностью совпадает с групповым множеством, порожденным зеркальным поворотом 6-го порядка (2.31).

Инверсионный поворот на 90°, как в этом можно убедиться самостоятельно, используя полученные выше матрицы, порождает циклическую группу 4-го порядка

$$G = \{\overline{4}^1 = \overset{\circ}{4}{}^{-1}, 2^1, \overline{4}^3 = \overset{\circ}{4}{}^1, e\}, \tag{2.34}$$

которая полностью совпадает с группой (2.28), порожденной зеркальным поворотом на 90°.

Нам осталось рассмотреть циклическую группу, порожденную инверсионным поворотом 6-го порядка. Перемножив матрицы поворота вокруг оси 6-го порядка и матрицу инверсии, получим матрицу инверсионного поворота на 60°:

$$\overline{6}^1(X_3) = \begin{bmatrix} -1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}. \tag{2.35}$$

Нетрудно убедиться, что эта матрица совпадает с матрицей $\overset{\circ}{3}{}^{-1}$, т. е. матрицей зеркального поворота на $-120°$ или зеркального поворота на 240°. Умножая полученную матрицу на себя и интерпретируя полученные матрицы, получим циклическую группу, отвечающую инверсионной оси 6-го порядка:

$$G = \{\overline{6}^1 = \overset{\circ}{3}{}^{-1}, 3^1, m, 3^2, \overline{6}^5 = \overset{\circ}{3}{}^1, e\}. \tag{2.36}$$

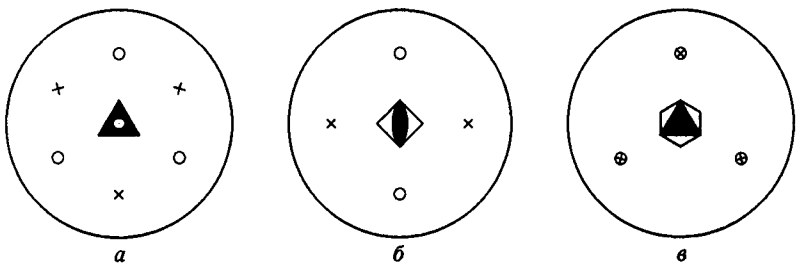
Это групповое множество совпадает с групповым множеством (2.26), порожденным зеркальным поворотом 3-го порядка.

Таким образом, циклические группы, порожденные инверсионными поворотами $\overline{3}$, $\overline{4}$, $\overline{6}$, совпадают с циклическими группами, порожденными зеркальными поворотами $\overset{\circ}{3}$, $\overset{\circ}{4}$, $\overset{\circ}{6}$ соответственно. В этом смысле каждая инверсионная ось эквивалентна одной из зеркально-поворотных осей, хотя операции $\overline{N}$ и $\overset{\circ}{N}$ одного порядка

неэквивалентны. В связи с этим на стереографических проекциях принято изображать инверсионные оси симметрии.

Проиллюстрируем кристаллографические инверсионные (зеркально-поворотные) оси симметрии на примере систем точек на стереографической проекции (рис. 2.10).

Рассматривая элементы симметрии и множество операций симметрии, мы убедились, что каждому элементу симметрии отвечает



а *б* *в*

Рис. 2.10. Стереографические проекции систем точек, обладающих симметрией относительно инверсионных осей:
а — 3-го порядка; *б* — 4-го порядка; *в* — 6-го порядка

некоторая циклическая группа операций симметрии. Порядок этой группы называется *порядком элемента симметрии.*

Таблица 2.2. **Обозначения элементов симметрии точечных групп на стереографической проекции**

Элемент симметрии	Порядок	Графический символ
Поворотная ось	2	
	3	
	4	
	6	
Инверсионная ось	3	
	4	
	6	
Зеркальная плоскость		

В табл. 2.2 приведены обозначения всех кристаллографических элементов симметрии на стереографических проекциях.

2.6. Умножение операций точечной симметрии

Умножением операций симметрии называется последовательное выполнение движений, относительно которых физическая система инвариантна. Очевидно, что если при каждом симметрическом преобразовании физическая система самосовмещается, то она будет самосовмещаться и при выполнении любого числа аналогичных преобразований. Результатом умножения операций симметрии является операция симметрии, которая эквивалентна последовательному выполнению операций-сомножителей.

Умножение операций в общем случае некоммутативно. Это следует, например, из того, что каждая операция симметрии может быть представлена некоторой матрицей, и умножение операций симметрии может быть сведено к умножению матриц. Однако умножение матриц, как известно из алгебры, в общем случае некоммутативно.

Произведение двух операций первого рода или второго рода всегда дает операцию первого рода. Действительно, при умножении матриц, которыми описываются эти операции, детерминант произведения равен произведению детерминантов сомножителей, и в обоих случаях результат равен $+1$. Если же перемножаются операции первого и второго рода, то результирующая матрица имеет детерминант -1, что соответствует операции второго рода.

Поскольку результат умножения в общем случае зависит от порядка сомножителей, то следует условиться о порядке записи сомножителей. Положим, что запись $(g_i{*}g_k)\mathbf{r}$ эквивалентна $g_i{*}(g_k\mathbf{r})$, т. е. сначала на точку с радиус-вектором $\mathbf{r}$ действует второй сомножитель g_k, потом на результат первого действия — первый сомножитель g_i.

Существуют два особенно часто применяемых способа умножения операций симметрии.

1. Перемножение матриц, соответствующих заданным операциям симметрии. Этот способ очень эффективен для перемножения небольшого числа операций симметрии, а также для получения некоторых общих соотношений для перемножаемых операций. Кроме того, он удобен для использования в компьютерных программах. Однако на практике для анализа симметричных систем с большим числом операций симметрии он становится слишком громоздким и применяется редко. Гораздо чаще используется способ, излагаемый ниже.

2. Для умножения операций симметрии можно использовать простые правила, основанные на теоремах умножения. Эти правила и теоремы позволяют быстро и наглядно строить групповые множества и стереографические проекции элементов симметрии точечных групп. К формулировке и доказательству этих теорем мы и приступаем.

Теорема 2.4 (mmN-теорема). *Последовательные операции отражения в двух плоскостях симметрии, пересекающихся под углом φ, эквивалентны операции поворота вокруг оси симметрии с элементарным углом поворота 2φ, расположенной по линии пересечения плоскостей.*

Это и другие подобные утверждения мы будем выражать в виде символических формул, где буквами m будут обозначаться отражения в плоскостях симметрии, а буквами $N(\varphi)$ — повороты на элементарный угол φ.

Сформулированную теорему символически можно записать следующим образом:

$$\underset{\varphi}{m_1 * m_2 = N(2\varphi)}. \qquad (2.37)$$

В дальнейшем мы будем для удобства называть сформулированную теорему mmN-теоремой.

Доказательство данной теоремы проведем двумя способами: матричным и геометрическим.

1. Матричное доказательство. Выберем начало координат в произвольной точке на линии пересечения плоскостей симметрии m_1 и m_2. Ось OX_1 системы координат расположим в плоскости m_1 перпендикулярно линии пересечения плоскостей, координатную ось OX_2 — перпендикулярно плоскости m_1, так, чтобы плоскость m_2 проходила через первый и третий квадранты координатной системы. Ось OX_3 расположим по линии пересечения плоскостей (рис. 2.11*а*) таким образом, чтобы орты осей OX_1, OX_2 и OX_3 образовывали правую тройку векторов.

Тогда матрицы отражений в плоскостях m_1 и m_2, согласно (2.15) и (2.18), будут иметь вид

$$m_1 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad m_2 = \begin{bmatrix} \cos(2\varphi) & \sin(2\varphi) & 0 \\ \sin(2\varphi) & -\cos(2\varphi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Произведение матриц легко вычислить:

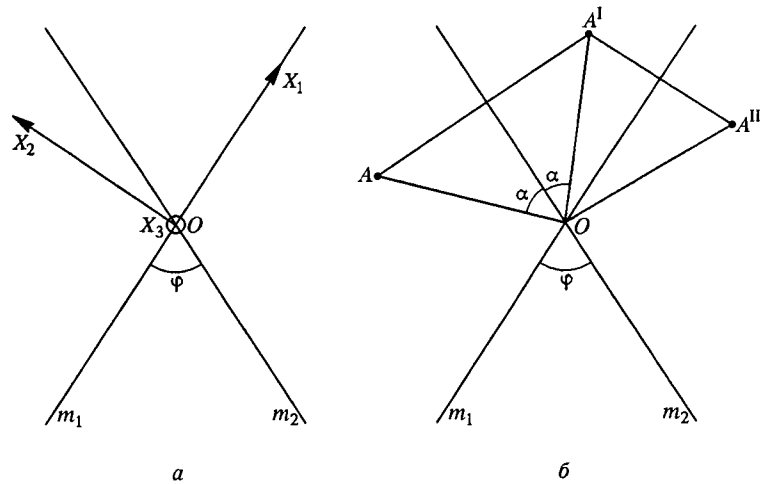
$$m_1 * m_2 = \begin{bmatrix} \cos(2\varphi) & \sin(2\varphi) & 0 \\ -\sin(2\varphi) & \cos(2\varphi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \qquad (2.38)$$

Согласно (2.10) последняя матрица описывает поворот на угол 2φ вокруг координатной оси OX_3, т. е. вокруг оси, проходящей по линии пересечения плоскостей m_1 и m_2. Теорема доказана.

2. Геометрическое доказательство. Мы уже отмечали, что произведение двух операций симметрии второго рода всегда есть операция первого рода. Это означает, что результатом умножения двух отражений всегда является поворот.

Пусть точка A последовательно преобразуется отражениями в плоскостях m_2 и m_1 в точки A^{I} и A^{II} соответственно (рис. 2.11*б*).

По построению все три точки A, A^{I} и A^{II} лежат в одной плоскости, перпендикулярной линии пересечения плоскостей m_1 и m_2. Поскольку отражения в плоскостях — операции изометрические, т. е. не изменяют расстояния между точками, то отрезки AO, $A^{\mathrm{I}}O$ и $A^{\mathrm{II}}O$ равны между собой, а треугольники AOA^{I} и $A^{\mathrm{I}}OA^{\mathrm{II}}$ — равнобедренные. Тогда угол $AOA^{\mathrm{II}} = \alpha + \alpha + (\varphi - \alpha) + (\varphi - \alpha) = 2\varphi$.



а *б*

Рис. 2.11. К доказательству теоремы 2.4 (mmN- теоремы):

а — система координат для матричного доказательства; *б* — схема геометрического доказательства

Это означает, что точку A и точку A^{II} связывает поворот вокруг линии пересечения плоскостей на угол 2φ. Теорема доказана.

Переходя к элементам симметрии, мы можем сказать, что наличие двух пересекающихся под углом φ плоскостей симметрии порождает поворотную ось симметрии порядка $N = 2\pi/(2\varphi)$.

Пример. Две плоскости симметрии, пересекающиеся под углом $\pi/2$, порождают ось симметрии 2-го порядка. Действительно, из теоремы 2.4 (mmN-теоремы) это следует непосредственно, если подставить в формулу (2.38) значение $\varphi = \pi/2$ и учесть, что элементарный угол поворота оси 2-го порядка равен π.

Следствие 1. *Умножая обе стороны равенства* (2.37) *на* m_1 *слева и учитывая, что* $m_1 * m_1 = e$, *получим*:

$$\underset{\varphi}{m_1 * N(2\varphi) = m_2}. \qquad (2.39)$$

Это следствие можно сформулировать следующим образом: *произведение поворота вокруг оси симметрии с элементарным углом поворота 2φ и отражения в плоскости симметрии m_1, в которой лежит данная ось, эквивалентно отражению в плоскости симметрии, проходящей через ось и расположенной под углом φ к плоскости m_1.*

Аналогично, умножая обе стороны равенства (2.37) на m_2 справа, получим следующее соотношение:

$$N(2\varphi) * m_2 = m_1. \qquad (2.40)$$
$$\vee$$
$$\varphi$$

Это означает, что: *произведение отражения в плоскости симметрии m_2 и поворота вокруг оси симметрии с элементарным углом поворота 2φ, лежащей в этой плоскости, эквивалентно отражению в другой плоскости симметрии m_1, составляющей с плоскостью m_2 угол φ и проходящей через ось симметрии.*

Из теоремы 2.4 и следствия 1 вытекает, что произведение поворотов и отражений в общем случае некоммутативно.

Следствие 2. *Любой поворот на угол φ может быть представлен в виде последовательного отражения в двух плоскостях симметрии, пересекающихся под углом $\varphi/2$.*

Это утверждение вытекает непосредственно из формулировки теоремы 2.4. Заметим, что отражение в двух плоскостях симметрии всегда порождает поворот вокруг некоторой оси. Однако обратное неверно, т. е. наличие оси симметрии не означает непременного присутствия двух плоскостей отражения.

Теорема 2.5 (*NNN*-теорема). *Произведение двух поворотов вокруг двух пересекающихся осей симметрии эквивалентно повороту вокруг третьей оси, проходящей через точку пересечения первых двух осей.*

Доказательство. Выполним построение, соответствующее утверждению теоремы (рис. 2.12). Пусть две оси симметрии порядка N_1 и N_2 и с элементарными углами поворота φ_1 и φ_2 соответственно пересекаются в точке O. Представим повороты вокруг каждой из этих осей в виде произведения отражений в двух плоскостях, а именно: поворот вокруг оси N_1 — как произведение отражений в плоскостях m и m_1, которые пересекаются под углом $\varphi_1/2$, равным половине элементарного угла поворота оси N_1, а поворот вокруг оси N_2 — как произведение отражений в плоскостях m_2 и m, пересекающихся по углом $\varphi_2/2$, равным половине элементарного угла поворота оси N_2. При этом плоскость m выбираем таким образом, что она содержит обе оси N_1 и N_2.

Запишем произведение поворотов в виде

$$N_1 * N_2 = m_1 * m * m * m_2 = m_1 * m_2.$$
$$\vee \qquad \vee$$
$$\varphi_1/2 \qquad \varphi_2/2$$

Последнее произведение, согласно теореме 2.4 (mmN-теореме), эквивалентно повороту вокруг оси N_3, проходящей через линию пересечения плоскостей m_1 и m_2. При этом порядок и ориентация оси N_3 определяется взаимным расположением плоскостей m_1 и m_2, и, в конечном счете, порядком и взаиморасположением осей N_1 и N_2. Теорема доказана.

Теорема 2.5 (иногда называемая теоремой Эйлера) позволяет проанализировать порядки и возможные расположения осей симметрии конечных физических систем. Предположим, что порядки осей N_1, N_2 и N_3 не равны единице. Опишем вокруг точки O — общей точки пересечения плоскостей и осей — сферу произвольного радиуса. Тогда точки пересечения осей симметрии со сферой образуют вершины некоторого сферического треугольника (см. Приложение 1). Стороны сферического треугольника образованы

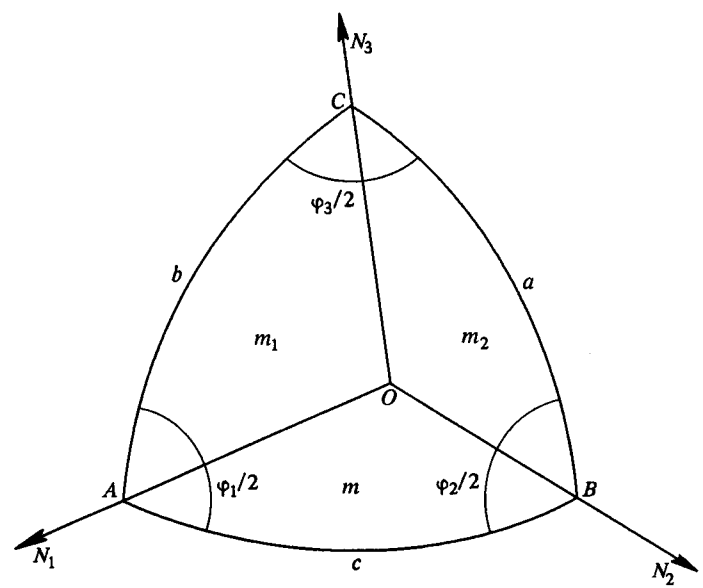


Рис. 2.12. К доказательству теоремы 2.5 (*NNN*-теоремы)

сечением сферы плоскостями, содержащими пары осей симметрии (см. рис. 2.12). Эти плоскости образуют двугранные углы, равные углам при вершинах сферического треугольника. Из сферической

тригонометрии известно, что сумма углов при вершинах сферического треугольника всегда превышает π радиан. Согласно mmN-теореме углы между плоскостями, пересекающимися по осям симметрии, равны половинам соответствующих элементарных углов

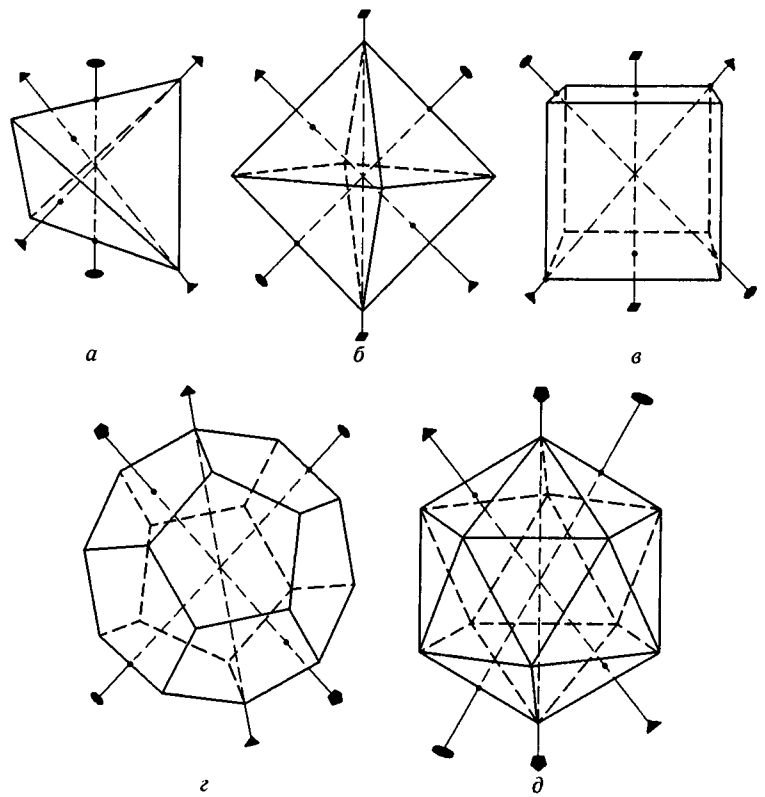


Рис. 2.13. Пять платоновых тел — многогранников, у которых все грани — правильные многоугольники:

а — тетраэдр; *б* — октаэдр; *в* — куб; *г* — правильный пентагондодекаэдр; *д* — икосаэдр. Показаны наборы осей симметрии, характерных для этих тел: 3, 3, 2 для тетраэдра; 4, 3, 2 для октаэдра и куба; 5, 3, 2 для правильного пентагондодекаэдра и икосаэдра

поворота. Поэтому можно записать неравенство $\varphi_1/2 + \varphi_2/2 + \varphi_3/2 > \pi$. Преобразуем это неравенство, используя известное соотношение между элементарным углом поворота и порядком оси симметрии $\varphi = 2\pi/N$:

$$\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2} + \frac{1}{N_3} > 1. \qquad (2.41)$$

Последнее неравенство определяет возможные сочетания трех осей симметрии в конечных физических системах трехмерного

пространства. Все возможные решения неравенства (2.41) в целых числах сведем в табл. 2.3.

Таблица 2.3. **Порядки N_1, N_2, N_3 трех осей симметрии, сочетания которых возможны в трехмерном пространстве, и примеры многогранников, для которых характерны указанные сочетания осей**

N_1	N_2	N_3	Многогранник
Любое целое	2	2	n-угольные призмы, бипирамиды, трапецоэдры
3	3	2	Тетраэдр
4	3	2	Куб, октаэдр
5	3	2	Правильный пентагондодекаэдр, икосаэдр

В последнем столбце таблицы приведены примеры многогранников, для которых характерны указанные сочетания осей. Нетрудно видеть, что никакие другие значения комбинаций целых чисел N_1, N_2, N_3 не удовлетворяют неравенству (2.41). Подчеркнем еще раз, что полученные возможные наборы поворотных осей симметрии определяются лишь трехмерностью пространства и конечностью физической системы.

Сочетания осей симметрии порядков 3, 3, 2, 4, 3, 2 и 5, 3, 2 описывают симметрию пяти платоновых тел — правильных многогранников. Все их грани одинаковы и представляют собой правильные многоугольники (рис. 2.13).

Совокупность осей порядков 3, 3, 2 описывает симметрию правильного тетраэдра, 4, 3, 2 — куба и октаэдра, 5, 3, 2 — правильного пентагондодекаэдра и икосаэдра. Возможные сочетания осей порядка выше 2 обозначаются специальными символами: сочетание 3, 3, 2 — T; 4, 3, 2 — O и 5, 3, 2 — Y. Далее будем для краткости называть эти наборы осей тетраэдрическим, октаэдрическим и икосаэдрическим.

Из NNN-теоремы также следует, что в трехмерном пространстве не существуют правильные многогранники, все грани которых являются правильными n-угольниками с $n > 5$.

Теорема 2.6 ($22N$-теорема). *Последовательные повороты вокруг двух осей симметрии 2-го порядка, пересекающихся под углом φ, эквивалентны повороту вокруг третьей оси симметрии с элементарным углом поворота 2φ, перпендикулярной плоскости, содержащей две исходные оси, и проходящей через точку пересечения этих осей.*

Символически утверждение данной теоремы можно записать в виде

$$\underbrace{2_1^1 * 2_2^1}_{\varphi} = N_\perp(2\varphi). \qquad (2.42)$$

Доказательство. Воспользуемся построением на рис. 2.12, выполненным для доказательства предыдущей теоремы 2.5 (*NNN*-теоремы). В соответствии с условием, углы между плоскостями $m_1 m$ и $m_2 m$ будут равны 90° (половине элементарного угла поворота оси 2-го порядка). Тогда линия пересечения плоскостей m_1 и m_2 будет перпендикулярна плоскости m и, следовательно, осям 2_1 и 2_2. Угол между плоскостями m_1 и m_2 равен углу между осями 2_1 и 2_2. Отсюда следует, согласно теореме 2.4 (mmN-теореме), что в результате перемножения поворотов получится поворот вокруг оси симметрии с элементарным углом поворота, равным удвоенному углу между исходными осями. Так как новая ось расположена по линии пересечения плоскостей m_1 и m_2, то она перпендикулярна исходным осям 2_1 и 2_2. Данная последовательность рассуждений может быть записана в виде цепочки равенств

$$\overset{\varphi}{2_1^1 * 2_2^1} = \overset{\pi/2}{m_1 * m} * \overset{\pi/2}{m * m_2} = \overset{\varphi}{m_1 * m_2} = N_\perp(2\varphi).$$

Теорема доказана.

Пример. Рассмотрим произведение поворотов вокруг двух осей симметрии 2-го порядка, пересекающихся под углом $\pi/2$:

$$\overset{\pi/2}{2_1^1 * 2_2^1} = \overset{\pi/2}{m_1 * m} * \overset{\pi/2}{m * m_2} = \overset{\pi/2}{m_1 * m_2} = N_\perp(\pi) = 2_3^1.$$

Результатом является ось симметрии 2-го порядка, перпендикулярная исходным осям.

Следствие. *Умножение слева обеих сторон уравнения* (2.42) *на* 2_1^1 *и использование очевидного равенства* $2_1^1 * 2_1^1 = e$ *дает*

$$\overset{\varphi}{2_1^1 * N_\perp(2\varphi)} = 2_2^1. \qquad (2.43)$$

Аналогичное умножение обеих сторон уравнения (2.42) *на* 2_2 *справа дает*

$$N_\perp(2\varphi) * \overset{\varphi}{2_2^1} = 2_1^1. \qquad (2.44)$$

Предоставляем читателю возможность самостоятельно сформулировать содержание символических равенств (2.43) и (2.44).

Нетрудно увидеть, что, как и для произведений отражений в плоскостях симметрии, произведение поворотов в общем случае также некоммутативно.

Теорема 2.7 ($2m\mathring{N}$-теорема). *Произведение отражения в плоскости симметрии* m *и поворота вокруг оси симметрии 2-го порядка, составляющей угол* φ *с плоскостью, эквивалентно зеркальному повороту на угол* 2φ *вокруг оси, лежащей в плоскости симметрии и пересекающей ось 2-го порядка, перпендикулярно ей:*

$$\overset{\varphi \quad \pi/2}{2^1 * m} = \mathring{N}_\perp(2\varphi). \qquad (2.45)$$

По аналогии с предыдущими теоремами умножения операций симметрии назовем данную теорему $2m\mathring{N}$-*теоремой.*

Доказательство проведем в матричном виде. Начало ортогональной системы координат выберем в точке пересечения оси 2-го порядка и плоскости отражения. Координатную ось OX_2 выберем перпендикулярно плоскости отражения m, а ось OX_3 расположим в плоскости отражения перпендикулярно координатной оси OX_2 и данной оси симметрии 2-го порядка (рис. 2.14).

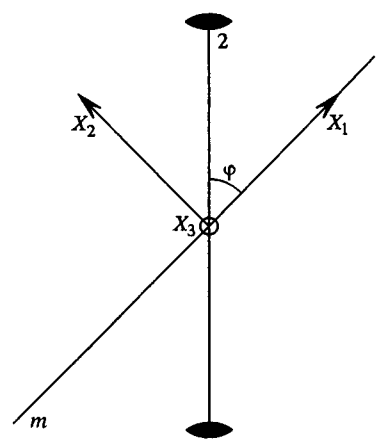


Рис. 2.14. К доказательству теоремы 2.7 ($2m\mathring{N}$-*теоремы*)

Матрица отражения известна из (2.18):

$$m(X_2) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Поворотная ось 2-го порядка расположена под углом φ к координатной оси OX_1, и, согласно (2.13), матрица поворота вокруг нее имеет вид

$$2^1(\varphi) = \begin{bmatrix} \cos(2\varphi) & \sin(2\varphi) & 0 \\ \sin(2\varphi) & -\cos(2\varphi) & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}.$$

Тогда произведение матриц поворота и отражения даст матрицу

$$m(X_2) * 2^1(\varphi) = \begin{bmatrix} \cos(2\varphi) & \sin(2\varphi) & 0 \\ -\sin(2\varphi) & \cos(2\varphi) & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}. \qquad (2.46)$$

Сравнивая полученную матрицу с (2.19), видим, что матрица (2.46) соответствует зеркальному повороту на угол 2φ вокруг оси OX_3. Теорема доказана.

Заметим, что при перестановке сомножителей в (2.46) получится матрица зеркального поворота вокруг той же оси OX_3, но на угол -2φ (на такой же угол по абсолютной величине, но в обратном направлении). Следовательно, операции отражения и поворота, вообще говоря, не коммутативны.

Пример. Пусть угол φ между плоскостью отражения и поворотной осью 2-го порядка равен $\pi/4$. Согласно теореме 2.7 ($2m\mathring{N}$-теореме) получаем зеркально-поворотную ось 4-го порядка, перпендикулярную оси 2-го порядка и лежащую в плоскости отражения.

Следствие 1. *Умножим равенство* (2.45) *на* 2^1 (*т. е. на поворот вокруг оси 2-го порядка*) *слева. Получим*

$$2^1 * \mathring{N}_\perp(2\varphi) = m. \qquad (2.47)$$

($\pi/2$, φ)

Следствие 2. *Умножим равенство* (2.45) *справа на отражение в плоскости* m *и получим*

$$\mathring{N}_\perp(2\varphi) * m = 2^1. \qquad (2.48)$$

($\pi/2$, φ)

Следствие 3. *Любой зеркальный поворот может быть представлен в виде совокупности простого поворота вокруг оси 2-го порядка и отражения в плоскости.*

Доказательство прямо следует из теоремы 2.7 ($2m\mathring{N}$-теоремы).

Замечание. Ось 2-го порядка и плоскость отражения под углом к ней обязательно порождают зеркально-поворотную ось. Напротив, наличие зеркально-поворотной оси не означает, что обязательно существуют перпендикулярная ей ось 2-го порядка и плоскость отражения.

Следствие 4. *Произведение поворота вокруг оси 2-го порядка и отражение в перпендикулярной к ней плоскости эквивалентно инверсии в точке их пересечения.*

Для доказательства рассмотрим поворот 2-го порядка вокруг координатной оси OX_1 и отражение в перпендикулярной ей плоскости. Произведение соответствующих матриц при любом порядке сомножителей дает

$$2^1(X_1) * m(X_1) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \bar{1}.$$

Матрица, описывающая результат умножения данных операций, характеризует операцию инверсии в точке пересечения оси и плоскости симметрии. В этом частном случае операция перемножения является коммутативной.

2.7. Кристаллографические точечные группы симметрии. Некубические группы

Рассмотрим теперь все возможные точечные группы симметрии кристаллов. Мы уже видели, что бесконечная кристаллическая решетка накладывает очень сильные ограничения на операции симметрии кристаллического пространства. Вследствие этого число кристаллографических точечных операций симметрии оказалось конечным, следовательно, мы можем ожидать, что число точечных групп, которые содержат лишь совместимые с кристаллической решеткой операции симметрии, также будет конечным. Такие группы называются *точечными кристаллографическими группами*. Кристаллические многогранники, образованные естественными гранями, параллельными узловым плоскостям кристаллической решетки, также будут описываться кристаллографическими точечными группами симметрии.

Строгий вывод всех точечных кристаллографических групп симметрии представляет собой довольно громоздкую математическую процедуру, поэтому мы ограничимся лишь упрощенной схемой перечисления всех групп. Выделим группы, которые содержат повороты вокруг тетраэдрического и октаэдрического наборов осей симметрии, в особое подмножество. Эти группы будем называть *кубическими группами* в отличие от *некубических групп*, которые могут содержать лишь одну ось симметрии порядка выше двух.

В данном параграфе мы рассмотрим некубические группы. Для каждой группы построим групповое множество, а наиболее типичные группы проиллюстрируем стереографической проекцией всех элементов симметрии, а также системой точек на той же проекции, которая инвариантна относительно данной группы. Стереографическая проекция элементов симметрии, кроме наглядной иллюстрации, имеет еще один смысл. Как мы уже установили, с каждым элементом симметрии связана некоторая циклическая группа преобразований. Поэтому полный набор элементов симметрии точечной группы характеризует разбиение данной группы на множество циклических подгрупп симметрии и дает наглядное представление о структуре группы.

Система обозначений кристаллографических точечных групп, которую ввел в конце XIX века немецкий математик А. Шенфлис, основана на том факте, что элементы симметрии в кристаллографических группах могут комбинироваться в строго определенных сочетаниях. Система обозначений Шенфлиса описывает именно такие комбинации. Циклические группы с одной поворотной осью n-го порядка обозначаются символами C_n, с зеркально-поворотной осью — символами S_n. В некубических группах наличие единственной оси симметрии порядка $n > 2$ предполагает, что плоскости симметрии и оси 2-го порядка должны располагаться таким образом, чтобы ось порядка $n > 2$ оставалась единственной. Это может реализоваться, только если плоскости симметрии и оси 2-го порядка расположатся параллельно или перпендикулярно оси порядка $n > 2$. Точечные группы с осью n-го порядка и параллельной ей плоскостью симметрии обозначаются символами C_{nv}, группы с перпендикулярной плоскостью — как C_{nh}. Группы, в которых помимо оси n-го порядка имеются перпендикулярные ей оси 2-го порядка, обозначаются как D_n. Если среди элементов симметрии кроме оси n-го порядка одновременно присутствуют перпендикулярные оси 2-го порядка и плоскости симметрии, то группы обозначаются как D_{nh} (в случае, когда оси второго порядка лежат в плоскостях симметрии) или D_{nd} (когда оси 2-го порядка не лежат в плоскостях симметрии).

Рассмотрим вначале циклические группы, т. е. группы, порожденные одним элементом (генератором). Группы, порожденные поворотами, как было указано выше, обозначаются, по Шенфлису, символом C_n, причем число n совпадает с порядком данной группы. Таких групп пять. Все они характеризуются одним элементом симметрии — поворотной осью n-го порядка. Их групповые множества имеют вид

$$C_1 = \{e\}, \quad C_2 = \{e, 2^1\}, \quad C_3 = \{e, 3^1, 3^2\},$$
$$C_4 = \{e, 4^1, 4^2 = 2^1, 4^3 = 4^{-1}\},$$
$$C_6 = \{e, 6^1, 6^2 = 3^1, 6^3 = 2^1, 6^4 = 3^{-1}, 6^5 = 6^{-1}\}.$$

На рис. 2.15 приведены стереографические проекции элементов симметрии и системы точек с симметрией C_2, C_3, C_4 и C_6.

Рассмотрим теперь циклические группы, генерированные зеркальными поворотами. Такие группы обозначаются, по Шенфлису,

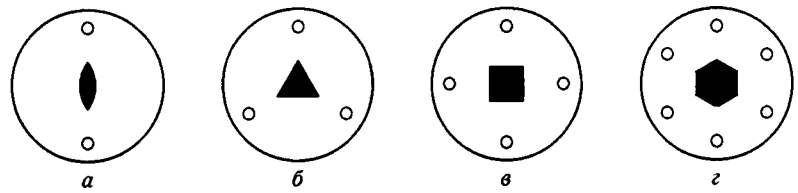


Рис. 2.15. Стереографические проекции элементов симметрии и инвариантных систем точек групп: C_2 (*а*); C_3 (*б*); C_4 (*в*) и C_6 (*г*)

символами S_n, хотя почти все из них имеют свои особые обозначения.

Для $n = 1$ получаем группу

$$S_1 = \{e, \overset{\circ}{1}\} = \{e, m\}.$$

Эта группа, кроме тождественной операции, содержит еще отражение в плоскости и обозначается C_S.

Группа, порожденная зеркальным поворотом 2-го порядка, запишется как

$$S_2 = \{e, \overset{\circ}{2}\} = \{e, \overline{1}\}.$$

Эта группа состоит из тождественного преобразования и инверсии и также имеет особое обозначение C_i.

Зеркальный поворот на угол 120° порождает циклическую группу 6-го порядка

$$S_3 = \{e, \overset{\circ}{3}{}^1, \overset{\circ}{3}{}^2 = 3^{-1}, \overset{\circ}{3}{}^3 = m, \overset{\circ}{3}{}^4 = 3^1, \overset{\circ}{3}{}^5 = \overset{\circ}{3}{}^{-1}\}.$$

Эта группа содержит циклическую подгруппу поворотов вокруг оси 3-го порядка и отражение в перпендикулярной плоскости симметрии. Ее обозначают символом C_{3h}. Заметим, что группа C_{3h} обладает интересной особенностью. Хотя эта группа порождается

одной операцией, она характеризуется сразу двумя элементами симметрии — осью 3-го порядка и зеркальной плоскостью.

Зеркальные повороты 4-го и 6-го порядков порождают циклические группы

$$S_4 = \{e, \mathring{4}^1, \mathring{4}^2 = 2^1, \mathring{4}^3 = \mathring{4}^{-1}\},$$

$$S_6 = \{e, \mathring{6}^1, \mathring{6}^2 = 3^1, \mathring{6}^3 = \bar{1}, \mathring{6}^4 = 3^2, \mathring{6}^5 = \mathring{6}^{-1}\}.$$

Как видно непосредственно из группового множества, группа S_6 имеет в качестве подгрупп C_3 и C_i, поэтому ее часто обозначают символом C_{3i}.

Стереографические проекции элементов симметрии и инвариантных систем точек групп S_6, S_4 и S_3 были уже представлены выше, в § 2.5 на рис. 2.10*а*, *б* и *в* соответственно.

В предыдущем параграфе мы видели, что циклические группы, образованные инверсионными поворотами, совпадают с группами, сгенерированными с помощью зеркальных поворотов, поэтому мы исключаем их из нашего рассмотрения.

Рассмотрим теперь группы с двумя генераторами. Будем последовательно рассматривать в качестве генераторов два отражения, затем два поворота вокруг осей 2-го порядка и, наконец, поворот вокруг оси 2-го порядка и отражение в плоскости.

Два отражения в плоскостях симметрии, пересекающихся под углом φ, дают в произведении поворот вокруг оси симметрии с элементарным углом поворота 2φ, расположенной по линии пересечения плоскостей. Из условий, накладываемых на порядки кристаллографических осей, следует, что углы, под которыми могут пересекаться плоскости симметрии, могут быть равны лишь 90°, 45°, 60° и 30°. Применяя следствия из mmN-теоремы, можно убедиться, что в данных группах наряду с поворотами вокруг оси n-го порядка присутствуют отражения в n плоскостях симметрии, параллельных оси. Построенные таким образом группы симметрии обозначаются, по Шенфлису, символами C_{nv}.

Перечислим группы типа C_{nv} и проиллюстрируем их стереографическими проекциями элементов симметрии и системами точек, инвариантных относительно этих групп.

Группа $C_{2v} = \{e, m_1, m_2, 2^1\}$ получается, если в качестве генераторов выбрать два отражения в плоскостях симметрии, пересекающихся под углом 90°. Стереографическая проекция ее элементов симметрии и пример системы точек, инвариантных относительно данной группы, приведен на рис. 2.16*а*.

Группа $C_{3v} = \{e, m_1, m_2, m_3, 3^1, 3^2\}$ получается из двух отражений в плоскостях симметрии, пересекающихся под углом 60°. В результате перемножения генераторов, а также порождаемых ими операций, получим ось 3-го порядка и еще одну плоскость симметрии m_3 (рис. 2.16*б*).

Рассмотрим теперь в качестве генераторов отражения в плоскостях симметрии, пересекающихся под углами 45° и 30°. Мы получим группы C_{4v} (рис. 2.16*в*) и C_{6v} со следующими групповыми множествами:

$$C_{4v} = \{e, m_1, m_2, m_3, m_4, 4^1, 4^2 = 2^1, 4^3 = 4^{-1}\},$$

$$C_{6v} = \{e, m_1, m_2, m_3, m_4, m_5, m_6,$$

$$6^1, 6^2 = 3^1, 6^3 = 2^1, 6^4 = 3^2, 6^5 = 6^{-1}\}.$$

Возьмем теперь в качестве генераторов групп два поворота вокруг осей симметрии 2-го порядка, пересекающихся под углом φ. Согласно теореме 2.6 ($22N$-теореме) умножения операций симметрии в результате умножения выбранных генераторов получится новая ось симметрии с элементарным углом поворота 2φ. Допустимые порядки кристаллографических осей накладывают жесткие ограничения на углы, под которыми пересекаются исходные оси симметрии, — эти углы могут лишь принимать значения 90°, 60°, 45° и 30°. Применяя $22N$-теорему и следствия из нее, можно убедиться, что такие группы характеризуются осью n-го порядка и n осями 2-го порядка, перпендикулярными оси n-го порядка. В системе Шенфлиса такие группы обозначаются символом D_n.

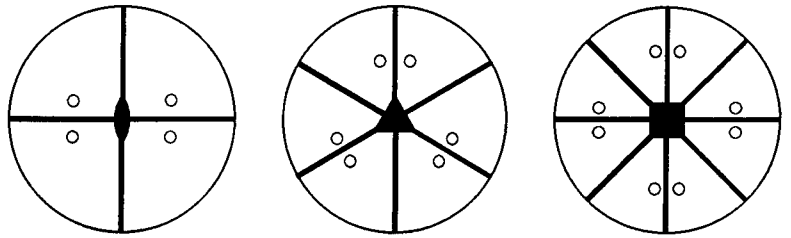
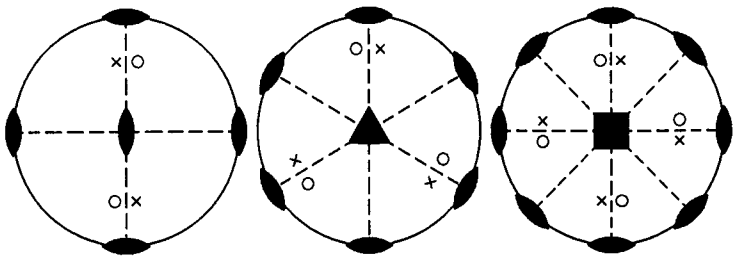


Рис. 2.16. Стереографические проекции элементов симметрии и инвариантных систем точек групп: C_{2v} (*а*); C_{3v} (*б*) и C_{4v} (*в*)

Перечислим все кристаллографические группы типа D_n и их групповые множества.

Группа $D_2 = \{e, 2_1^1, 2_2^1, 2_3^1\}$ получается, если исходные оси симметрии пересекаются под углом 90°. При этом их произведение, согласно $22N$-теореме, дает поворот вокруг оси симметрии 2-го же порядка. Возникает третья ось 2_3, перпендикулярная плоскости осей-генераторов (рис. 2.17*а*). Здесь и далее штрихом на стереографических проекциях соединены выходы осей симметрии, лежащих в плоскости проекций. Это используется лишь для удобства изображения и качественного анализа взаимного расположения эквивалентных точек.

Группа $D_3 = \{e, 2_1^1, 2_2^1, 2_3^1, 3^1, 3^2\}$ генерируется поворотами вокруг осей симметрии 2-го порядка, пересекающихся под углом 60° (рис. 2.17*б*). Аналогично получаются группы D_4 и D_6, если



а *б* *в*

Рис. 2.17. Стереографические проекции элементов симметрии и инвариантных систем точек групп: D_2 (*а*); D_3 (*б*) и D_4 (*в*)

оси 2-го порядка пересекаются под углами 45° (рис. 2.17*в*) и 30°. Запишем их групповые множества:

$$D_4 = \{e, 2_1^1, 2_2^1, 2_3^1, 2_4^1, 4^1, 4^2 = 2^1, 4^3 = 4^{-1}\},$$

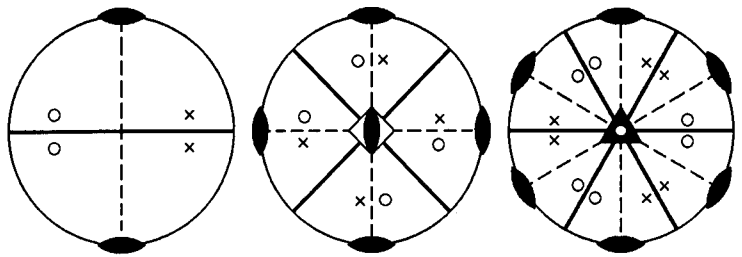
$$D_6 = \{e, 2_1^1, 2_2^1, 2_3^1, 2_4^1, 2_5^1, 2_6^1, 6^1, 6^2 = 3^1, 6^3 = 2^1, 6^4 = 3^2, 6^5 = 6^{-1}\}.$$

Теперь будем рассматривать случаи, когда группу порождает отражение в плоскости симметрии и поворот вокруг оси 2-го порядка, которые пересекаются под углом φ. В соответствии с теоремой 2.7 ($2mN$-теоремой) при этом возникает зеркально-поворотная ось с элементарным углом поворота 2φ. Допустимый порядок возникающих кристаллографических осей симметрии определяет возможные углы φ — как и в предыдущих случаях, их значения могут равняться лишь 90°, 60°, 45° и 30°.

Точечные группы, которые содержат ось симметрии n-го порядка и перпендикулярную к ней плоскость симметрии, в системе Шенфлиса обозначаются символами C_{nh}. При умножении поворота вокруг оси 2-го порядка и отражения в перпендикулярной плоскости, по следствию 4 из $2mN$-теоремы, возникает центр инверсии. Таким образом, мы получили группу $C_{2h} = \{e, m, 2^1, \overline{1}\}$. Стереографическая проекция ее элементов симметрии и соответствующая система инвариантных точек приведена на рис. 2.18*а*.

Рассмотрим далее группу, генерированную поворотом вокруг оси 2-го порядка и отражением в плоскости, составляющей с осью угол 60°. В результате, согласно $2mN$-теореме, получим зеркально-поворотную ось 3-го порядка, перпендикулярную оси 2-го порядка. Последовательно применяя следствия 1 и 2 из $2mN$-теоремы, мы

получим, что перемножение зеркальных поворотов с поворотами вокруг осей 2-го порядка и отражениями дадут три плоскости симметрии, пересекающиеся под углами 60°, и три оси 2-го порядка, совпадающие с этими плоскостями. Перемножение двух отражений в плоскостях, пересекающихся под углом 60° (или двух поворотов вокруг аналогичных осей 2-го порядка), породит ось симметрии 3-го порядка, совпадающую с зеркально-поворотной осью.



а *б* *в*

Рис. 2.18. Стереографические проекции элементов симметрии и инвариантных систем точек групп: C_{2h} (*а*); D_{2d} (*б*) и D_{3d} (*в*)

И, наконец, перемножая отражение в любой плоскости с поворотом вокруг оси 2-го порядка, лежащей в этой плоскости, по следствию 1 из mmN-теоремы, получаем отражение в плоскости, перпендикулярной оси 3-го порядка.

Точечные группы, содержащие ось n-го порядка, параллельные и перпендикулярные относительно нее плоскости симметрии, обозначаются, по Шенфлису, символами D_{nh}.

В рассмотренном случае мы имеем следующее групповое множество:

$$D_{3h} = \{e, m_1, m_2, m_3, m_4, 2_1^1, 2_2^1, 2_3^1, 3^1, 3^2, \overset{\circ}{3}{}^1, \overset{\circ}{3}{}^2\}.$$

Стереографическая проекция элементов симметрии группы D_{3h} приведена ниже на рис. 2.20*б*.

Пусть теперь в качестве генераторов группы выступают поворот вокруг оси 2-го порядка и отражение в плоскости, причем ось и плоскость составляют угол 45°. Их произведение даст зеркальный поворот 4-го порядка. Перемножая последовательно все операции симметрии до получения замкнутого множества, найдем группу, элементы симметрии которой приведены на рис. 2.18*б*. Как видно из рисунка, полученная группа содержит в качестве подгруппы группу D_2 и может быть получена произведением всех элементов группы D_2 на отражения в плоскостях симметрии m_1 или m_2, расположенных по диагонали между перпендикулярными осями 2-го порядка. Множество точечных групп, которые содержат в качестве подгруппы группу D_n и плоскости симметрии, диагональ-

ные по отношению к осям 2-го порядка, обозначаются, по Шенфлису, символами D_{nd}. В рассмотренном случае мы получили группу D_{2d} с групповым множеством

$$D_{2d} = \{e,\ m_1,\ m_2,\ 2_1^1,\ 2_2^1,\ \mathring{4}^1,\ \mathring{4}^2 = 2^1,\ \mathring{4}^3\}.$$

Рассмотрим случай, когда исходные ось 2-го порядка и плоскость симметрии пересекаются под углом 30°. Аналогично предыдущему случаю мы получим точечную группу, содержащую подгруппу D_3, плоскости, расположенные по диагонали между осями 2-го порядка, а также зеркально-поворотную ось 6-го порядка. Следует обратить внимание на то, что в отличие от группы D_{2d} в построенной группе имеются взаимно перпендикулярные оси 2-го порядка и плоскости симметрии, т. е. три подгруппы C_{2h}. Вследствие этого полученная группа содержит еще и инверсию. Группа, элементы симметрии которой и инвариантная система точек изображены на рис. 2.18*в*, обозначается D_{3d} и ее групповое множество имеет вид

$$D_{3d} = \{e,\ m_1,\ m_2,\ m_3,\ 2_1^1,\ 2_2^1,\ 2_3^1,\ \mathring{6}^1,\ \mathring{6}^2 = 3^1,\ \mathring{6}^3 = \bar{1},\ \mathring{6}^4 = 3^2,\ \mathring{6}^5\}.$$

При обзоре некубических точечных групп с двумя генераторами нам осталось рассмотреть случаи, когда группу порождают поворот вокруг оси n-го порядка и отражение в перпендикулярной к оси плоскости симметрии. Нетрудно видеть, что взаимное расположение исходной оси и плоскости под каким-либо другим углом, отличным от прямого, приводит к тому, что ось симметрии (как геометрический объект) размножится плоскостью и мы получим уже несколько осей симметрии порядка выше двух. Такие ситуации будут рассмотрены ниже при обзоре кубических точечных групп симметрии.

Комбинируя ось симметрии 2-го порядка и перпендикулярную плоскость отражения, мы уже получали выше группу C_{2h} (см. рис. 2.18*а*). Рассмотрим теперь в качестве генераторов поворот вокруг оси 3-го порядка и отражение в перпендикулярной плоскости симметрии. Нетрудно убедиться, что в результате умножения всех последовательных операций симметрии вплоть до получения замкнутого группового множества мы получим рассмотренную выше группу $C_{3h} = S_3$ — циклическую группу, которая генерируется зеркальным поворотом 3-го порядка. Зеркально-поворотная ось 3-го порядка эквивалентна инверсионной оси 6-го порядка, что хорошо видно на рис. 2.19*а*.

Нам осталось рассмотреть группы, образованные поворотами вокруг осей 4-го и 6-го порядка в комбинации с отражениями в перпендикулярных плоскостях симметрии. В случае оси 4-го порядка мы получаем группу

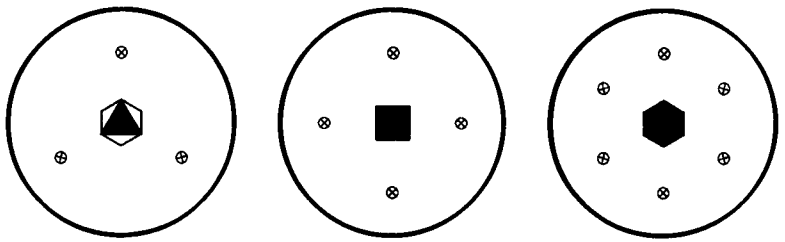
$$C_{4h} = \{e,\ 4^1,\ 4^2 = 2^1,\ 4^3 = 4^{-1},\ m,\ \mathring{4}^1,\ \bar{1},\ \mathring{4}^3 = \mathring{4}^{-1}\}.$$

Стереографическая проекция элементов симметрии и инвариантная относительно этой группы система точек приведены на рис. 2.19*б*.

Аналогично можно записать групповое множество и построить стереографическую проекцию для группы C_{6h} (см. рис. 2.19*в*):

$$C_{6h} = \{e,\ 6^1,\ 6^2 = 3^1,\ 6^3 = 2^1,\ 6^4 = 3^{-1},\ 6^5,$$
$$\mathring{6}^1,\ \mathring{3}^1,\ \mathring{6}^3 = \bar{1},\ \mathring{3}^3 = m,\ \mathring{6}^5,\ \mathring{3}^5\}.$$

Рассмотрим теперь группы с тремя генераторами. Это проще всего сделать, добавляя к групповому множеству групп с двумя генераторами операцию 2-го порядка. При этом добавляемые операции не должны размножать уже имеющиеся оси симметрии.



а *б* *в*

Рис. 2.19. Стереографические проекции элементов симметрии и инвариантных систем точек групп: C_{3h} (*а*); C_{4h} (*б*) и C_{6h} (*в*)

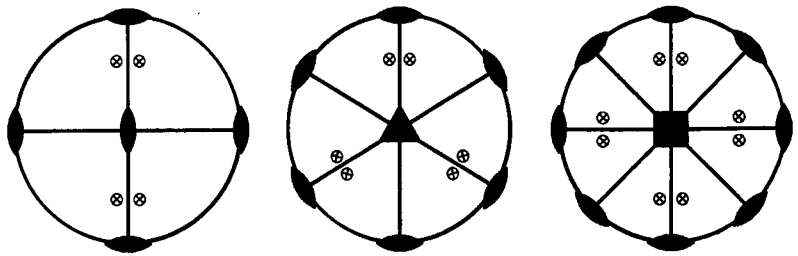
Например, к множествам операций симметрии групп C_{nv} можно добавлять отражение в плоскостях, перпендикулярных оси n-го порядка.

Добавим отражение в указанной плоскости к групповому множеству группы C_{2v}. Тогда можно заметить, что добавленная плоскость симметрии перпендикулярна обеим плоскостям симметрии группы C_{2v}. По теореме 2.4 (mmN-теореме) по линии пересечения плоскостей симметрии возникнут взаимно перпендикулярные оси 2-го порядка. Применяя следствие 4 из теоремы 2.7 ($2m\mathring{N}$-теоремы), мы увидим, что в данной группе возникнет операция инверсии. Построенная группа содержит в качестве подгруппы группу D_2, и она обозначается в системе Шенфлиса символом D_{2h}. Групповое множество D_{2h} (рис. 2.20*а*) содержит следующие операции симметрии:

$$D_{2h} = \{e,\ 2_1^1,\ 2_2^1,\ 2_3^1,\ m_1,\ m_2,\ m_3,\ \bar{1}\}.$$

Добавлением отражения в перпендикулярной плоскости симметрии к групповому множеству группы C_{3v} мы получаем группу D_{3h} (рис. 2.20*б*).

Таким образом, нам осталось добавить отражение в перпендикулярной плоскости к групповым множествам групп C_{4v} и C_{6v}.



а *б* *в*

Рис. 2.20. Стереографические проекции элементов симметрии и инвариантных систем точек групп: D_{2h} (*а*); D_{3h} (*б*) и D_{4h} (*в*)

При добавлении перпендикулярной плоскости к C_{4v} мы получим группу D_{4h} (рис. 2.20*в*):

$$D_{4h} = \{e,\ 4^1,\ 4^2 = 2^1,\ 4^3 = 4^{-1},\ 2_1^1,\ 2_2^1,\ 2_3^1,\ 2_4^1$$
$$m_1,\ m_2,\ m_3,\ m_4,\ m_5,\ \bar{1},\ \mathring{4}^1,\ \mathring{4}^3 = \mathring{4}^{-1}\}.$$

Аналогично получаем группу D_{6h} со следующим групповым множеством:

$$D_{6h} = \{e,\ 6^1,\ 6^2 = 3^1,\ 6^3 = 2^1,\ 6^4 = 3^{-1},\ 6^5,\ m_1,\ m_2,\ m_3,$$
$$m_4,\ m_5,\ m_6,\ m_7,\ 2_1^1,\ 2_2^1,\ 2_3^1,\ 2_4^1,\ 2_5^1,\ 2_6^1,\ \mathring{6}^1,\ \mathring{3}^1,\ \mathring{6}^3 = \bar{1},\ \mathring{6}^5,\ \mathring{3}^5\}.$$

Перечисленными 27-ю группами исчерпываются все кристаллографические точечные группы симметрии, содержащие не более одной оси симметрии порядка выше двух.

2.8. Кристаллографические точечные группы симметрии. Кубические группы

Продолжим обзор точечных кристаллографических групп. Рассмотрим *кубические группы*, которые характеризуются несколькими осями порядка выше двух. Как мы уже видели из следствия теоремы 2.5 (*NNN*-теоремы), имеются только две комбинации осей симметрии порядка выше двух, которые могут породить конечные точечные кристаллографические группы: набор осей $3, 3, 2$ и $4, 3, 2$ (см. § 2.6).

Чтобы найти углы, которые образуют эти оси между собой, обратимся снова к рис. 2.12 и рассмотрим сферический треугольник ABC. В § 2.6 уже упоминалось, что стороны сферического

треугольника ABC образованы пересечением со сферой плоскостей симметрии m_1, m и m_2. Эти плоскости пересекаются под двугранными углами, равными половинам элементарных углов поворотов соответствующих осей симметрии N_1, N_2, N_3, проходящих через точки A, B, C. Обозначая двугранные углы буквами при соответствующих вершинах сферического треугольника, запишем

$$A = \frac{\varphi_1}{2}, \quad B = \frac{\varphi_2}{2}, \quad C = \frac{\varphi_3}{2}.$$

Стороны сферического треугольника, т. е. дуги AB, BC, CA, обычно обозначаются малыми латинскими буквами c, a, b соответственно и измеряются в угловой мере. Эти углы в нашем случае совпадают с искомыми углами между осями симметрии N_1, N_2, N_3. Двугранный угол между пересекающимися плоскостями, вообще говоря, не равен углу между осями, лежащими в данных плоскостях.

Из сферической тригонометрии известно (см. Приложение 1), что угловые меры сторон сферического треугольника a, b, c и углы при вершинах того же сферического треугольника A, B, C (или соответствующие двугранные углы) связаны рядом соотношений. Для решения нашей задачи целесообразно вначале использовать 2-ю формулу косинусов

$$\cos A = -\cos B \cos C + \sin B \sin C \cos a. \tag{2.49}$$

С помощью данной формулы можно по известным значениям двугранных углов A, B, C получить величину угла a между осями N_2 и N_3. Для вычисления углов b и c (сторон сферического треугольника) удобно воспользоваться теоремой синусов сферической тригонометрии

$$\frac{\sin a}{\sin A} = \frac{\sin b}{\sin B} = \frac{\sin c}{\sin C}. \tag{2.50}$$

Используя эти уравнения и уже вычисленное значение угла a, нетрудно рассчитать углы b и c, под которыми могут пересекаться кристаллографические оси симметрии.

В результате получается, что для комбинации осей $3, 3, 2$ угол между осями 3-го порядка приблизительно равен $70°31'44''$, а угол между осями 3-го и 2-го порядка — $54°44'08''$ (рис. 2.21*а*).

Для комбинации осей $4, 3, 2$ угол между осями 4-го и 3-го порядка приблизительно равен $54°44'08''$, угол между осями 4-го и 2-го порядка — $45°$, а угол между осями 3-го и 2-го порядка — $35°15'52''$ (рис. 2.21*б*). Характерно, что угловое расстояние между осями 3–2 в октаэдрическом наборе осей равно половине углового расстояния между осями 3–3 в тетраэдрическом наборе осей.

Те же наборы осей и углы между ними могут быть получены измерениями пяти правильных выпуклых многогранников (платоновых тел), описанных в § 2.6. Их симметрия описывается несколькими осями симметрии, в том числе, имеющими порядок выше второго: тетраэдр характеризуется набором осей 3, 3, 2, куб и октаэдр — 4, 3, 2. Из элементарной геометрии можно получить, что

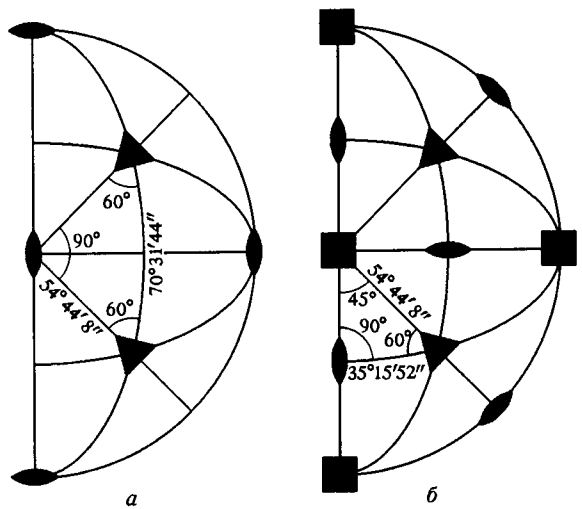


Рис. 2.21. Взаимное расположение осей и плоскостей симметрии тетраэдра 3, 3, 2 (*а*) и октаэдра (куба) 4, 3, 2 (*б*) на стереографической проекции

углы между соответствующими осями симметрии в этих многогранниках равны полученным выше значениям для наборов осей 3, 3, 2 и 4, 3, 2. В табл. 2.4 приводится число осей симметрии платоновых тел.

Таблица 2.4. **Оси симметрии в правильных выпуклых многогранниках**

Многогранник	Число поворотных осей порядка			
	2	3	4	5
Тетраэдр	3	4	–	–
Куб (гексаэдр)	6	4	3	–
Октаэдр	6	4	3	–
Правильный пентагондодекаэдр	15	10	–	6
Икосаэдр	15	10	–	6

Группы, отвечающие этим наборам осей, обозначаются в системе Шенфлиса символами T для набора 3, 3, 2 и O для набора 4, 3, 2.

Группу T можно получить, используя исходный набор осей симметрии тетраэдра 3, 3, 2 и «размножая» их (а также получающиеся в процессе «размножения» оси) операциями симметрии группы. Стереографическая проекция элементов симметрии группы T

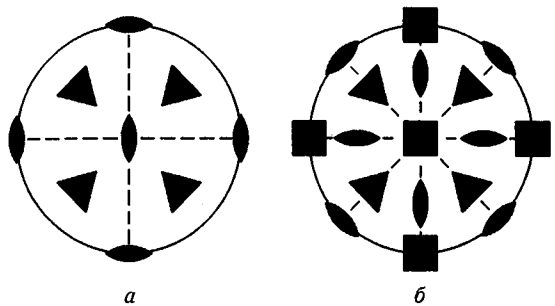


Рис. 2.22. Стереографические проекции элементов симметрии кубических групп T (*а*) и O (*б*)

приведена на рис. 2.22*а*. Ввиду большого числа эквивалентных точек для кубических групп на стереографических проекциях приводятся лишь элементы симметрии и не приводятся эквивалентные точки.

Групповое множество группы T содержит 12 элементов и записывается в следующем виде:

$$T = \{e,\ 2_1^1,\ 2_2^1,\ 2_3^1,\ 3_1^1,\ 3_1^2,\ 3_2^1,\ 3_2^2,\ 3_3^1,\ 3_3^2,\ 3_4^1,\ 3_4^2\}.$$

Аналогично размножая операциями симметрии исходный набор октаэдрических осей 4, 3, 2, получим все элементы точечной группы O. Стереографическая проекция элементов симметрии группы O приведена на рис. 2.22*б*.

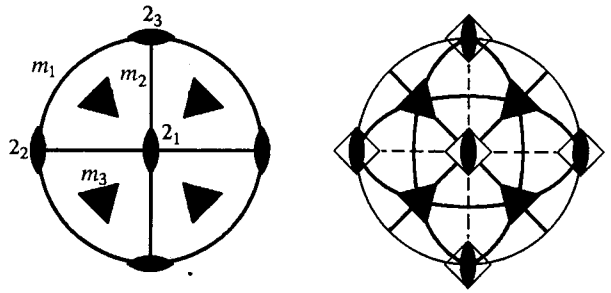
Групповое множество группы O состоит из 24-х элементов и имеет вид

$$O = \{e,\ 2_1^1,\ 2_2^1,\ 2_3^1,\ 2_4^1,\ 2_5^1,\ 2_6^1,\ 3_1^1,\ 3_1^2,\ 3_2^1,\ 3_2^2,\ 3_3^1,\ 3_3^2,\ 3_4^1,\ 3_4^2,$$
$$4_1^1,\ 4_1^2,\ 4_1^3,\ 4_2^1,\ 4_2^2,\ 4_2^3,\ 4_3^1,\ 4_3^2,\ 4_3^3\}.$$

Будем теперь добавлять к групповым множествам групп T и O отражения в плоскостях симметрии так, чтобы при умножении их на операции симметрии групп T и O получались конечные группы. Мы уже знаем, что для того чтобы число осей симметрии в группе осталось неизменным, плоскости могут располагаться лишь параллельно или перпендикулярно существующим осям 2-го и 4-го порядков, а также по диагонали между осями второго порядка. Эти случаи соответствуют плоскостям типа «h», «v» или «d».

Добавим к группе T плоскость симметрии m_1 типа «h» по отношению к ее подгруппе D_2, т. е. плоскость, перпендикулярную

оси 2-го порядка (рис. 2.23*а*). Нетрудно видеть, что плоскость m_1 будет лежать в плоскости осей симметрии 2-го порядка 2_2 и 2_3. Последовательно умножая оси на плоскости, получим две новые



а *б*

Рис. 2.23. Стереографические проекции элементов симметрии кубических групп T_h (*а*) и T_d (*б*)

плоскости отражения: $2_2 * m_1 = m_3$, и $2_3 * m_1 = m_2$. Кроме того, при умножении поворота вокруг оси 2-го порядка (например, 2_1) на отражение в перпендикулярной плоскости симметрии (m_1) возникнет центр инверсии. Получившуюся группу естественно обозначить, по Шенфлису, символом T_h.

Групповое множество полученной группы будет содержать 24 операции симметрии:

$$T_h = \{e,\ 2_1^1,\ 2_2^1,\ 2_3^1,\ 3_1^1,\ 3_1^2,\ 3_2^1,\ 3_2^2,\ 3_3^1,\ 3_3^2,\ 3_4^1,\ 3_4^2,$$
$$m_1,\ m_2,\ m_3,\ \bar{1},\ \mathring{6}_1^1,\ \mathring{6}_2^1,\ \mathring{6}_3^1,\ \mathring{6}_4^1,\ \mathring{6}_1^5,\ \mathring{6}_2^5,\ \mathring{6}_3^5,\ \mathring{6}_4^5\}.$$

Следовательно, добавление к групповому множеству группы T отражения в плоскости типа «h» приводит не только к появлению центра инверсии, но и превращению поворотных осей 3-го порядка в зеркальные оси 6-го порядка (иначе говоря — в инверсионные оси 3-го порядка).

Из стереографической проекции на рис. 2.23*а* следует, что мы получили наряду с плоскостями типа «h» также плоскости типа «v», т. е. группы T_h и T_v полностью совпадают.

Добавим теперь к групповому множеству операций симметрии группы T операцию отражения в диагональной плоскости — плоскость типа «d». Такая плоскость пройдет через ось 3-го порядка, следовательно, по следствию 1 из mmN-теоремы через каждую ось 3-го порядка в итоге будут приходить по три плоскости симметрии (рис. 2.23*б*). Произведение отражений в плоскостях и поворотов вокруг осей 2-го порядка, составляющих с плоскостями углы 45°, дадут зеркальные повороты вокруг зеркально-поворотных осей 4-го порядка. В отличие от группы T_h в рассматриваемой группе

не возникнет центр инверсии. Размножая элементы симметрии (как геометрические объекты) операциями симметрии группы, получим групповое множество группы T_d, содержащее 24 операции симметрии:

$$T_d = \{e,\ 3_1^1,\ 3_1^2,\ 3_2^1,\ 3_2^2,\ 3_3^1,\ 3_3^2,\ 3_4^1,\ 3_4^2,\ m_1,\ m_2,\ m_3,\ m_4,\ m_5,\ m_6,$$
$$\mathring{4}_1^1,\ \mathring{4}_2^1,\ \mathring{4}_3^1,\ \mathring{4}_1^2 = 2_1^1,\ \mathring{4}_2^2 = 2_2^1,\ \mathring{4}_3^2 = 2_3^1,\ \mathring{4}_1^3,\ \mathring{4}_2^3,\ \mathring{4}_3^3\}.$$

Нам осталось добавить операции отражения к групповому множеству группы O. Построим, например, плоскость симметрии, перпендикулярную оси 4-го порядка. Одновременно эта же плоскость будет параллельна двум другим осям 4-го порядка, что приведет к появлению четырех плоскостей симметрии, расположенных под углами 45°, проходящих через каждую ось 4-го порядка. При этом плоскости симметрии будут проходить и через каждую ось 3-го порядка, и они размножатся таким образом, чтобы через каждую ось 3-го порядка проходили три плоскости, расположенные под углами 60° относительно друг друга. При умножении двукратного поворота вокруг оси 4-го порядка (т. е. поворота на 180°) на операцию отражения в перпендикулярной плоскости появится центр инверсии (рис. 2.24).

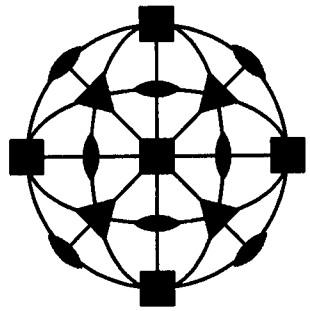


Рис. 2.24. Стереографическая проекция элементов симметрии кубической группы O_h

Таким образом, мы получили группу 48-го порядка, в которой присутствуют плоскости типа «h», «v» и «d» и которая в системе Шенфлиса обозначается символом O_h. Ее групповое множество имеет вид

$$O_h = \{e,\ 2_1^1,\ 2_2^1,\ 2_3^1,\ 2_4^1,\ 2_5^1,\ 2_6^1,\ 3_1^1,\ 3_1^2,\ 3_2^1,\ 3_2^2,\ 3_3^1,\ 3_3^2,\ 3_4^1,\ 3_4^2,$$
$$4_1^1,\ 4_1^2,\ 4_1^3,\ 4_2^1,\ 4_2^2,\ 4_2^3,\ 4_3^1,\ 4_3^2,\ 4_3^3,\ m_1,\ m_2,\ m_3,\ m_4,\ m_5,\ m_6,\ m_7,$$
$$m_8,\ m_9,\ \mathring{4}_1^1,\ \mathring{4}_2^1,\ \mathring{4}_3^1,\ \mathring{4}_1^3,\ \mathring{4}_2^3,\ \mathring{4}_3^3,\ \bar{1},\ \mathring{6}_1^1,\ \mathring{6}_2^1,\ \mathring{6}_3^1,\ \mathring{6}_4^1,\ \mathring{6}_1^5,\ \mathring{6}_2^5,\ \mathring{6}_3^5,\ \mathring{6}_4^5\}.$$

Итак, мы перечислили все 32 точечные группы симметрии, относительно которых может быть инвариантно кристаллическое пространство. Подчеркнем еще раз, что некристаллические системы могут быть инвариантны относительно как перечисленных кристаллографических, так и любых некристаллографических точечных групп симметрии. Это касается, например, симметрии отдельных структурных единиц, образующих кристалл. Отдельные молекулы в кристалле могут иметь «запрещенную» кристаллической решеткой симметрию, например, быть инвариантными отно-

сительно поворотов вокруг осей 5-го порядка, в то же время все бесконечное кристаллическое пространство подчиняется кристаллографической симметрии.

Посмотрим теперь на 32 кристаллографические точечные группы симметрии с точки зрения абстрактных математических групп. В § 2.2 мы видели, что разные по своему геометрическому смыслу группы могут иметь одинаковые таблицы умножения и с математической точки зрения одинаково устроены, иначе говоря, изоморфны. Нетрудно убедиться, что, например, таблицы умножения групп D_2, C_{2h} и C_{2v} одинаковы с точностью до переобозначения элементов:

D_2

	e	$\mathbf{2_1}$	$\mathbf{2_2}$	$\mathbf{2_3}$
e	e	2_1	2_2	2_3
$\mathbf{2_1}$	2_1	e	2_3	2_2
$\mathbf{2_2}$	2_2	2_3	e	2_1
$\mathbf{2_3}$	2_3	2_2	2_1	e

C_{2h}

	e	**2**	**m**	$\bar{\mathbf{1}}$
e	e	2	m	$\bar{1}$
2	2	e	$\bar{1}$	m
m	m	$\bar{1}$	e	2
$\bar{\mathbf{1}}$	$\bar{1}$	m	2	e

C_{2v}

	e	**2**	$\mathbf{m_1}$	$\mathbf{m_2}$
e	e	2	m_1	m_2
2	2	e	m_2	m_1
$\mathbf{m_1}$	m_1	m_2	e	2
$\mathbf{m_2}$	m_2	m_1	2	e

Это означает, что взаимно неизоморфных точечных кристаллографических групп меньше, чем 32.

В табл. 2.5 приведен полный список всех 32 точечных кристаллографических групп и указаны соответствующие 18 взаимно неизоморфные группы.

Таблица 2.5. **Взаимный изоморфизм точечных кристаллографических групп симметрии**

N	Символ	Порядок	Изоморфные группы	N	Символ	Порядок	Изоморфные группы
1	C_1	1	Нет	10	D_3	6	C_{3v}
2	C_2	2	C_S, C_i	11	C_6	6	C_{3h}, C_{3i}
3	C_{2h}	4	D_2, C_{2v}	12	C_{6h}	12	Нет
4	D_{2h}	8	Нет	13	C_{6v}	12	D_6, D_{3d}, D_{3h}
5	C_4	4	S_4	14	D_{6h}	24	Нет
6	C_{4h}	8	Нет	15	T	12	Нет
7	C_{4v}	8	D_4, D_{2d}	16	T_h	24	Нет
8	D_{4h}	16	Нет	17	O	24	T_d
9	C_3	3	Нет	18	O_h	48	Нет

2.9. Сингонии. Международные обозначения точечных групп

При геометрическом описании свойств кристаллического пространства и при исследовании физических свойств реальных кристаллов большое значения имеют некоторые направления в кристаллическом пространстве, которые называются *особыми направлениями*. Достаточно сказать, что с особыми направлениями могут совпадать, например, оптические оси в кристаллах, векторы спонтанной поляризации и т. д.

Будем называть особым направлением в кристаллическом пространстве направление, параллельное оси симметрии или нормали к плоскости симметрии, относительно которых инвариантно кристаллическое пространство.

Будем называть *порядком особого направления* число, равное порядку оси симметрии, которой параллельно данное особое направление. Если в одном направлении располагаются ось симметрии и нормаль к плоскости (например, в группах C_{nh}),то за порядок особого направления будем принимать порядок соответствующей оси симметрии. Если параллельно особому направлению располагается лишь нормаль к плоскости симметрии, то его порядок положим равным 2.

По наборам особых направлений все множество 32 точечных кристаллографических групп (а, значит, и кристаллические пространства) может быть разбито на подмножества, которые называются *сингониями*.

Кристаллы, кристаллическое пространство которых не содержит особых направлений, относят к *триклинной сингонии*. К триклинным кристаллам относятся все кристаллы, описывающиеся точечными группами C_1 и C_i.

Кристаллы с одним особым направлением 2-го порядка относятся к *моноклинной сингонии*. Точечные группы, которые характеризуют кристаллы моноклинной сингонии, — C_2, C_S и C_{2h}.

Кристаллы *ромбической сингонии* (или *орторомбической* — в зарубежных изданиях) характеризуются тремя особыми направлениями 2-го порядка. Их точечная симметрия описывается группами C_{2v}, D_2 или D_{2h}.

Если кристаллическое пространство имеет одно особое направление 4-го порядка и, возможно, перпендикулярные особому направлению 4-го порядка особые направления 2-го порядка, то такие кристаллы относят к *тетрагональной сингонии*. К тетрагональной сингонии принадлежат кристаллы с точечными группами C_4, C_{4h}, C_{4v}, D_4, D_{4h}, D_{2d}, S_4.

Кристаллы, для которых характерно особое направление 3-го или 6-го порядка и, возможно, перпендикулярные им особые направления 2-го порядка, относятся к *гексагональной сингонии*.

Гексагональные кристаллы описываются точечными группами C_3, C_{3h}, C_{3v}, D_3, D_{3h}, D_{3d}, C_6, C_{6v}, C_{6h}, D_6, D_{6h}, S_6.

Наконец, если в кристаллическом пространстве имеется несколько особых направлений порядка выше второго, то говорят, что кристалл относится к *кубической сингонии*. Как мы уже видели в предыдущем параграфе, кубических точечных групп всего пять: T, T_h, T_d, O, O_h.

Важной характеристикой точечной симметрии кристаллического пространства являются полярные направления. Пусть некоторое направление в пространстве задано радиус-вектором $\mathbf{r}$. Если все операции точечной группы переводят этот вектор в себя, то направление, параллельное вектору $\mathbf{r}$, называется *полярным направлением*.

Если точечная группа описывает симметрию кристаллического пространства, в котором имеется хотя бы одно полярное направление, то такая группа называется полярной, в противном случае — неполярной. В трехмерном пространстве полярными являются группы C_n, C_S и C_{nv}. Их всего 10: C_1, C_2, C_3, C_4, C_6, C_S, C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, C_{6v}. В группах C_1, C_S имеется бесконечное количество полярных направлений, в остальных полярных группах — одно, совпадающее с единственной осью симметрии. Все остальные 22 точечные группы — неполярны.

Понятие особого направления в кристаллическом пространстве является основой для еще одной весьма распространенной системы обозначений точечных групп симметрии, которая называется *международной системой*. Основная идея международных обозначений заключается в том, что в символе группы перечисляются и характеризуются все симметрично-неэквивалентные особые направления кристаллического пространства, симметрия которой описывается данной точечной группой симметрии.

Пусть кристаллическое пространство описывается точечной группой G, которая характеризуется определенным набором элементов симметрии — осей и плоскостей симметрии. Эти элементы симметрии можно рассматривать как часть кристаллического пространства, и в этом смысле их множество также должно быть инвариантно относительно всех операций симметрии точечной группы G.

Если два особых направления связаны некоторым преобразованием симметрии, принадлежащим группе G, то мы будем называть их *симметрично-эквивалентными*. В противном случае будем говорить о *симметрично-неэквивалентных* особых направлениях. Очевидно, что симметрично-эквивалентные особые направления должны иметь одинаковые порядки и одинаковый состав (т. е. характеризоваться наличием или отсутствием, например, перпендикулярной плоскости).

Международный символ группы состоит из одной, двух или трех позиций, число которых равно числу симметрично-неэквивалентных особых направлений в кристаллическом пространстве. Каждое симметрично-неэквивалентное направление характеризуется цифрой, равной порядку поворотной оси: цифрой с чертой вверху, если ось симметрии инверсионная, и буквой m, если особое направление является нормалью к плоскости симметрии. Если особое направление является одновременно осью и нормалью к плоскости симметрии, то позиция записывается в виде дроби, в числителе которой стоит цифра, равная порядку оси, а в знаменателе — буква m.

Перечислим международные обозначения для всех точечных групп.

Триклинная сингония. Кристаллы в этой сингонии не имеют особых направлений. Поэтому международные символы двух триклинных точечных групп условно записываются в следующем виде: $C_1 = 1$, $C_i = \overline{1}$.

Моноклинная сингония. Для данной сингонии характерно наличие одного особого направления 2-го порядка, которое, естественно, следует полагать симметрично-неэквивалентным. Поэтому международный символ моноклинных групп состоит из одной позиции, т. е. $C_2 = 2$, $C_S = m$, $C_{2h} = \frac{2}{m}$.

В ромбической сингонии кристаллическое пространство имеет три особых направления 2-го порядка. В качестве примера рассмотрим группу C_{2v} (рис. 2.25).

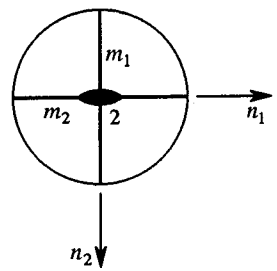


Рис. 2.25. К построению международного символа группы C_{2v}:
Стрелками показаны симметрично-неэквивалентные особые направления, параллельные нормалям к плоскостям симметрии

Из рисунка видно, что операциями симметрии группы ни один элемент симметрии (особое направление) не преобразуется в другой, т. е. все особые направления являются симметрично-неэквивалентными. Таким образом, международный символ будет содержать три позиции, соответствующие трем взаимно перпендикулярным симметрично-неэквивалентным особым направлениям, совпадающим с осью 2-го порядка и с нормалями к плоскостям симметрии, т. е. $C_{2v} = mm2$. Для других групп ромбической сингонии аналогично можно записать: $D_2 = 222$, $D_{2h} = \frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$. Символ $\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ является полным международным символом точечной группы D_{2h}. Однако можно заметить, что все повороты вокруг осей 2-го порядка этой группы могут быть получены как произведения отражений в плоскостях симметрии, входящих в состав данной группы и указанных в полном международном символе. Поэтому чаще пишут со-

кращенный международный символ этой группы — mmm. Сокращенные международные символы используются и для других точечных групп.

Для тетрагональной сингонии характерно наличие одного особого направления 4-го порядка и, возможно, перпендикулярных ему четырех особых направлений 2-го порядка. Для групп, описывающих симметрию кристаллического пространства с одним особым направлением, международный символ будет состоять из одной позиции:

$$C_4 = 4, \quad C_{4h} = \frac{4}{m}, \quad S_4 = \bar{4}.$$

В качестве примера построения международного символа других тетрагональных групп рассмотрим группу D_{4h} (рис. 2.26).

Как видно из рисунка, кристаллическое пространство с симметрией D_{4h} обладает пятью особыми направлениями: особым направлением 4-го порядка (5) и четырьмя особыми направлениями 2-го порядка (1–4), которые характеризуются осями 2-го порядка и параллельными им нормалями к плоскостям симметрии. Симметрично-эквивалентными являются две пары особых направлений 2-го порядка: 1 и 3, 2 и 4. Таким образом, для данной группы симметрично-неэквивалентными являются особое направление 4-го порядка и, например, особые направления 1 и 2. Следовательно, международный символ этой группы будет состоять из трех позиций и запишется в виде $D_{4h} = \frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$. Нетрудно видеть, что для построения всех элементов группы D_{4h} по данному символу можно опустить часть элементов симметрии, которые мы записали. Оси 2-го порядка могут быть получены по mmN-теореме перемножением взаимно перпендикулярных плоскостей симметрии. Поэтому помимо полного международного символа можно пользоваться сокращенным: $D_{4h} = \frac{4}{m}mm$. Аналогичным путем можно получить международные символы для других групп тетрагональной сингонии:

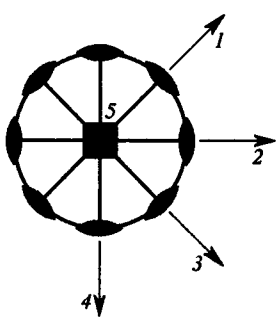


Рис. 2.26. К построению международного символа группы D_{4h}:

Стрелками показаны особые направления, которые пронумерованы от 1 до 5

$$D_4 = 422, \quad C_{4v} = 4mm, \quad D_{2d} = \bar{4}2m.$$

В гексагональных группах имеются особые направления 3-го или 6-го порядка, а также возможны особые направления 2-го порядка, перпендикулярные особому направлению 3-го (или 6-го) порядка. Принцип построения международных обозначений ничем не отличается от приведенного выше для тетрагональных групп, и мы приведем международные обозначения (полные и сокращенные) для групп гексагональной сингонии без пояснений:

$$C_3 = 3, \quad C_{3v} = 3m, \quad C_{3h} = \frac{3}{m} = \bar{6}, \quad C_{3i} = \bar{3}, \quad D_3 = 32,$$

$$D_{3d} = \bar{3}\frac{2}{m} = \bar{3}m, \quad D_{3h} = \bar{6}m2, \quad C_6 = 6, \quad C_{6h} = \frac{6}{m},$$

$$C_{6v} = 6mm, \quad D_6 = 622, \quad D_{6h} = \frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m} = \frac{6}{m}mm.$$

Кубические группы характеризуются несколькими особыми направлениями порядка выше двух. Рассмотрим построение международных обозначений кубических групп на примере группы O (см. рис. 2.22*б*). Как видно из рисунка, кристаллическое пространство с такой симметрией имеет три особых направления 4-го порядка, четыре особых направления 3-го порядка, шесть особых направлений 2-го порядка. Нетрудно убедиться, что все особые направления 4-го порядка связаны друг с другом поворотами вокруг осей симметрии 3-го порядка. Аналогично, все особые направления 3-го порядка связаны друг с другом поворотами вокруг осей 4-го порядка. Точно так же все оси 2-го порядка оказываются связанными поворотами вокруг осей симметрии 3-го и 4-го порядков. Таким образом, в данной группе имеются только три симметрично-неэквивалентных особых направления, а именно: 2-го, 3-го и 4-го порядков. Следовательно, международный символ группы O записывается в виде: 432.

После проведения аналогичного анализа особых направлений получим международные символы (полные и сокращенные) оставшихся четырех кубических точечных групп: $T = 23$, $T_h = \frac{2}{m}3 = m3$, $T_d = \bar{4}3m$, $O_h = \frac{4}{m}3\frac{2}{m} = m3m$.

Заметим, что в международных символах кубических групп, в отличие от гексагональных, особое направление 3-го порядка всегда записывается на втором месте. Поэтому символы 32 и 23 обозначают разные точечные группы: D_3 и T соответственно.

2.10. Влияние точечной симметрии кристалла на геометрию кристаллической решетки

Мы видели, что наличие бесконечной кристаллической решетки весьма существенно ограничивает различные виды операций точечной симметрии, возможные в кристаллах (см. § 2.5). В этом параграфе мы решим обратную задачу — исследуем, в какой степени наличие элементов кристаллографической симметрии определяет геометрию кристаллической решетки, т. е. взаимное расположение узловых рядов и плоскостей. Эту задачу можно решить с помощью следующей теоремы:

Теорема 2.8. *В кристаллическом пространстве параллельно особому направлению располагается узловой ряд, а перпендикулярно — узловая плоскость.*

Доказательство. 1. Пусть в кристаллическом пространстве имеется особое направление — ось 2-го порядка. Выберем на этой оси произвольную точку O (рис. 2.27$а$).

Точка O некоторой трансляцией $\overrightarrow{OA}_1$ размножится в гомологичную точку A_1. Вследствие наличия оси 2-го порядка найдется точка A_2, гомологичная точкам O и A_1, которая получается поворотом точки A_1 на 180° вокруг этой оси симметрии. Это означает, что наша кристаллическая решетка также содержит трансляцию $\overrightarrow{OA}_2$. Сумма трансляций $\overrightarrow{OA}_1$ и $\overrightarrow{OA}_2$ — вектор $\overrightarrow{OA}$ — также является трансляцией данной кристаллической решетки. Если ось Z системы координат совместить с осью 2-го порядка, то компоненты векторов $\overrightarrow{OA}_1$ и $\overrightarrow{OA}_2$, а также компоненты вектора их суммы $\overrightarrow{OA}$ могут быть записаны в виде уравнения

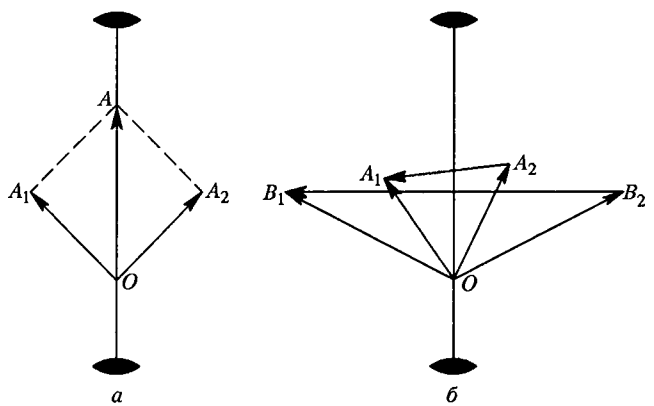


Рис. 2.27. В кристаллическом пространстве параллельно оси 2-го порядка располагается узловой ряд ($а$), а перпендикулярно — узловая плоскость ($б$)

$$\overrightarrow{OA}_1 + \overrightarrow{OA}_2 = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2z \end{pmatrix} = \overrightarrow{OA}. \qquad (2.51)$$

Правая часть уравнения (2.51) свидетельствует о том, что конец вектора $\overrightarrow{OA}$ будет лежать на оси симметрии 2-го порядка. Следовательно, вдоль оси 2-го порядка располагается ряд гомологичных точек (узлов) или, другими словами, узловой ряд.

Найдем в кристаллическом пространстве трансляцию, неколлинеарную $\overrightarrow{OA}_1$, например $\overrightarrow{OB}_1$, и выполним построения, описанные выше, т. е. построим точку B_2, связанную с точкой B_1 поворотом вокруг оси симметрии 2-го порядка (рис. 2.27$б$).

Запишем разности векторов $\overrightarrow{OA}_1 - \overrightarrow{OA}_2 = \overrightarrow{A_2A_1}$, а также $\overrightarrow{OB}_1 - \overrightarrow{OB}_2 = \overrightarrow{B_2B_1}$, которые также будут трансляциями решетки, в виде уравнений, связывающих компоненты рассматриваемых векторов:

$$\overrightarrow{OA}_1 - \overrightarrow{OA}_2 = \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} -x_1 \\ -y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2x_1 \\ 2y_1 \\ 0 \end{pmatrix},$$
$$\overrightarrow{OB}_1 - \overrightarrow{OB}_2 = \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} -x_2 \\ -y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2x_2 \\ 2y_2 \\ 0 \end{pmatrix}. \qquad (2.52)$$

Любая линейная комбинация векторов $\overrightarrow{A_2A_1}$ и $\overrightarrow{B_2B_1}$ будет иметь третью компоненту, равную нулю, т. е. все эти вектора перпендикулярны оси симметрии 2-го порядка. Линейные комбинации с целочисленными коэффициентами таких векторов образуют трансляционную (узловую) сетку, перпендикулярную оси 2-го порядка. Таким образом, теорема доказана для оси 2-го порядка.

Если кристаллическое пространство инвариантно относительно поворотов вокруг осей 4-го или 6-го порядков, а также относительно зеркально-поворотной оси 4-го порядка, то теорема для них также верна, так как соответствующие циклические группы содержат подгруппу поворотов вокруг оси 2-го порядка.

2. Пусть кристаллическое пространство инвариантно относительно поворотов вокруг оси 3-го порядка. Как и в предыдущем пункте доказательства, выберем на оси симметрии точку O. Затем некоторой произвольной трансляцией $\overrightarrow{OA}_1$ построим гомологичную ей точку A_1 и найдем точки A_2 и A_3, полученные из A_1 поворотами вокруг оси 3-го порядка на углы 120° и 240° соответственно. Эти точки определяют трансляции $\overrightarrow{OA}_1$, $\overrightarrow{OA}_2$ и $\overrightarrow{OA}_3$ (рис. 2.28).

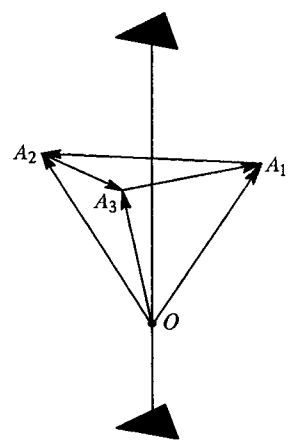


Рис. 2.28. Параллельно оси 3-го порядка располагается узловой ряд, а перпендикулярно — узловая плоскость

Вычислим сумму этих трансляций — вектор трансляции $\overrightarrow{OA}$. Для этого используем гексагональную систему координат, описан-

ную в § 2.4. Запишем компоненты вектора $\overrightarrow{OA}_1$ в виде столбца

$$\overrightarrow{OA}_1 = \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix}.$$

Для нахождения компонент векторов $\overrightarrow{OA}_2$ и $\overrightarrow{OA}_3$ используем матрицы (2.22) и (2.23), характеризующие повороты вокруг оси 3-го порядка на углы 120° и −120° соответственно. Тогда, согласно изложенному в § 1.8, компоненты векторов $\overrightarrow{OA}_2$ и $\overrightarrow{OA}_3$ даются умножением на этот столбец матриц, полученных транспонированием матриц (2.22) и (2.23). Умножение дает следующие векторы:

$$\begin{aligned} \overrightarrow{OA}_2 &= \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} * \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -y_1 \\ x_1 - y_1 \\ z_1 \end{pmatrix}, \\ \overrightarrow{OA}_3 &= \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} * \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x_1 + y_1 \\ -x_1 \\ z_1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \tag{2.53}$$

Складывая векторы трансляций, мы получаем

$$\begin{aligned} &\overrightarrow{OA}_1 + \overrightarrow{OA}_2 + \overrightarrow{OA}_3 = \\ &\quad = \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -y_1 \\ x_1 - y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -x_1 + y_1 \\ -x_1 \\ z_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 3z_1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \tag{2.54}$$

Мы видим, что вектор получившейся трансляции имеет лишь одну ненулевую компоненту, параллельную оси 3-го порядка. Это значит, что параллельно этой оси симметрии имеется узловой (трансляционный) ряд.

Запишем теперь попарно разности векторов трансляций $\overrightarrow{OA}_2$, $\overrightarrow{OA}_1$ и $\overrightarrow{OA}_1$, $\overrightarrow{OA}_3$:

$$\begin{aligned} \overrightarrow{A_1A_2} &= \overrightarrow{OA}_2 - \overrightarrow{OA}_1 = \begin{pmatrix} -y_1 \\ x_1 - y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -y_1 - x_1 \\ x_1 - 2y_1 \\ 0 \end{pmatrix}, \\ \overrightarrow{A_3A_1} &= \overrightarrow{OA}_1 - \overrightarrow{OA}_3 = \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} -x_1 + y_1 \\ -x_1 \\ z_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2x_1 - y_1 \\ y_1 + x_1 \\ 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \tag{2.55}$$

Очевидно, что векторы $\overrightarrow{A_1A_2}$ и $\overrightarrow{A_3A_1}$ перпендикулярны оси X_3 и взаимно некомпланарны. Любая их линейная комбинация даст

вектор, перпендикулярный данной оси 3-го порядка, т. е. породит узловую (трансляционную) сетку, перпендикулярную оси симметрии 3-го порядка.

Заметим, что поскольку циклические группы, отвечающие зеркально-поворотным осям 3-го и 6-го порядка, содержат в качестве подгруппы повороты вокруг оси 3-го порядка, то утверждения теоремы доказаны и для них.

3. Пусть кристаллическое пространство инвариантно относительно отражения в плоскости симметрии m. Как и в предыдущих случаях, выберем произвольную точку O на плоскости и некоторой трансляцией $\overrightarrow{OA}_1$ построим гомологичную точку A_1 (рис. 2.29).

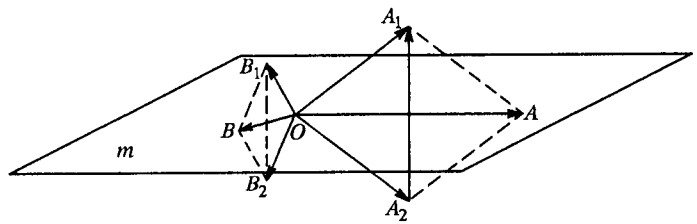


Рис. 2.29. К доказательству наличия узлового ряда параллельно нормали и узловой плоскости перпендикулярно нормали к плоскости симметрии в кристаллическом пространстве

Точка A_2, порожденная отражением точки A_1 в плоскости симметрии m, гомологична точкам O и A_1. Следовательно, вектор $\overrightarrow{OA}_2$ также является трансляцией кристаллической решетки.

Разность векторов трансляций $\overrightarrow{OA}_1$ и $\overrightarrow{OA}_2$ даст нам вектор трансляции $\overrightarrow{A_2A_1}$, перпендикулярный плоскости симметрии m. Таким образом, мы получаем узловой (трансляционный) ряд в направлении нормали к плоскости симметрии. Сумма векторов $\overrightarrow{OA}_1$ и $\overrightarrow{OA}_2$ — вектор трансляции $\overrightarrow{OA}$ — лежит в плоскости симметрии m. Построим точку B_1, гомологичную точке O, с помощью некоторой трансляции $\overrightarrow{OB}_1$, неколлинеарной $\overrightarrow{OA}_1$, и найдем симметрично-эквивалентную точку B_2 относительно плоскости отражения m. Гомологичные точки O и B_2 будут связаны трансляцией $\overrightarrow{OB}_2$. Складывая трансляции $\overrightarrow{OB}_1$ и $\overrightarrow{OB}_2$, мы получаем трансляцию $\overrightarrow{OB}$, лежащую в плоскости симметрии и неколлинеарную трансляции $\overrightarrow{OA}$. Трансляции $\overrightarrow{OA}$ и $\overrightarrow{OB}$ порождают узловую (трансляционную) сетку, параллельную плоскости симметрии (иначе говоря, перпендикулярную ее нормали). Теорема доказана.

2.11. Кристаллографические системы координат

Рассмотрим теперь более подробно вопрос о выборе координатного базиса для описания кристаллического пространства. В принципе, можно построить аналитическую геометрию кристаллического пространства в произвольном базисе. Если мы рассматриваем кристалл как континуум (например, при описании макроскопических физических свойств кристаллов), то для операций с тензорами, которыми описываются многие физические свойства кристаллов, наиболее удобной является прямоугольная система координат.

Для описания кристаллического пространства мы ввели кристаллографическую систему координат, в качестве базисных векторов которой выбраны векторы элементарных трансляций. В гл. 1 мы видели, что при таком выборе системы координат аналитическая геометрия кристаллической решетки будет целочисленной. При этом существует бесконечное число способов выбора кристаллографического базиса, удовлетворяющего этому условию.

В кристаллах с нетривиальной группой симметрии базисные векторы естественно выбирать в соответствии с элементами симметрии кристаллического пространства. Потребуем, чтобы при этом симметрия элементарной ячейки, построенной на базисных трансляциях координатной системы, максимально соответствовала симметрии всего кристаллического пространства и число прямых углов между базисными векторами было бы максимальным. Это требование эквивалентно выбору координатных осей по векторам трансляций, совпадающих с особыми направлениями кристаллического пространства.

Понятно, что выбрать единую, удовлетворяющую всем перечисленным требованиям, кристаллографическую систему координат для кристаллов всех сингоний невозможно. Поэтому рассмотрим кристаллографические координатные системы для каждой из шести сингоний.

Триклинная сингония. В кристаллах, принадлежащих триклинной сингонии, кристаллическое пространство не имеет особых направлений. Следовательно, базисные векторы системы координат выбираются по трем кратчайшим некомпланарным трансляциям. При этом длины этих трансляций (а значит, и модули базисных векторов кристаллографической системы координат) могут быть различными, а углы между ними — произвольными. Таким образом, кристаллографические системы координат для триклинных кристаллов представляют собой произвольные косоугольные системы. Обозначая базисные векторы через $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ и углы между ними α, β, γ, запишем характеристики триклинной кристаллографической системы координат в виде $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma$, где a, b, c — модули базисных векторов.

Моноклинная сингония. Кристаллическое пространство моноклинных кристаллов имеет одно особое направление 2-го порядка. В соответствии с доказанной выше теоремой параллельно особому направлению в кристаллическом пространстве имеется трансляционный ряд, а перпендикулярно — трансляционная сетка (узловая плоскость). Следовательно, в качестве одного из базисных векторов кристаллографической системы координат (например, вектора $\mathbf{c}$) мы можем выбрать вектор кратчайшей трансляции вдоль особого направления. Два других базисных вектора могут быть выбраны из числа кратчайших трансляций в узловой плоскости, перпендикулярной особому направлению. Таким образом, моноклинная кристаллографическая система координат характеризуется соотношением $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = 90°$, $\gamma \neq 90°$. Описанный выбор системы координат называют *кристаллографической установкой*. Иногда с особым направлением совмещают базисный вектор $\mathbf{b}$. В этом случае говорят о *минералогической установке*. Для того чтобы различать разные установки, международный символ можно записывать состоящим из трех позиций, которые характеризуют направления, параллельные базисным трансляциям. Если параллельно данному базисному вектору имеется особое направление, то на соответствующей позиции пишется его символ. При отсутствии особого направления в позиции ставится символ 1. Так, например, международный символ группы C_{2h} в кристаллографической и минералогической установке запишется в виде $11\frac{2}{m}$ и $1\frac{2}{m}1$ соответственно.

Ромбическая сингония. Кристаллические пространства ромбической сингонии характеризуются наличием трех взаимно перпендикулярных особых направлений 2-го порядка. Как известно, параллельно им имеются узловые (трансляционные) ряды, а перпендикулярно — трансляционные сетки. Следовательно, мы можем выбрать три базисных вектора кристаллографической системы координат из числа трех взаимно перпендикулярных кратчайших трансляций, параллельных особым направлениям. Поскольку все три особых направления в ромбической сингонии являются симметрично-неэквивалентными, то длины этих трансляций, а значит, и длины базисных векторов в общем случае различны. Таким образом, в ромбической сингонии кристаллографическая система координат характеризуется соотношениями $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$.

Тетрагональная сингония включает в себя кристаллы, кристаллическое пространство которых имеет одно особое направление 4-го порядка и, возможно, перпендикулярные ему особые направления 2-го порядка. Ось X_3 с базисным вектором $\mathbf{c}$ обычно выбирается вдоль особого направления 4-го порядка. Вследствие наличия оси симметрии 4-го порядка векторы $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$ всегда можно выбрать взаимно перпендикулярными, а их модули будут равны

между собой. Если кристаллическое пространство инвариантно также относительно осей симметрии 2-го порядка, перпендикулярных оси 4-го порядка, то оси координат X_1 и X_2 с базисными векторами **a** и **b** выбираются вдоль узловых рядов, совпадающих с ними. Таким образом, тетрагональная кристаллографическая система координат характеризуется соотношениями $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$.

Кристаллы гексагональной сингонии описываются в косоугольной системе координат, ось X_3 которой располагается вдоль особого направления 6-го (или 3-го) порядка. Эта система координат характеризуется следующими соотношениями между параметрами: $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 120°$.

Для кубической сингонии выбирается система с координатными осями, параллельными взаимно перпендикулярным осям 4-го порядка (для кристаллов с симметрией O и O_h) или осям 2-го порядка (для кристаллов с симметрией T, T_h и T_d). Параметры системы координат имеют вид $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$.

2.12. Икосаэдрические точечные группы симметрии

Среди точечных групп симметрии особое место занимают *икосаэдрические* группы, в состав которых входят повороты вокруг осей 5-го порядка. Эти группы являются некристаллографическими, так как повороты вокруг осей 5-го порядка несовместимы с симметрией бесконечной кристаллической решетки. Такими группами описывается симметрия многогранников, некоторых сложных органических и металлоорганических молекул, комплексов, а также симметрия биологических объектов (вирусов, некоторых живых организмов и т. д). Открытие квазикристаллов, фуллеренов и других новых твердотельных объектов, которые обладают подобной симметрией, вызвало дополнительный интерес к использованию точечных групп симметрии с осями 5-го порядка.

Среди точечных групп симметрии имеются группы с единственной осью 5-го порядка. Это группы C_5, C_{5h}, C_{5v}, D_5, D_{5h} и D_{5d}. Их анализ может быть проведен аналогично анализу выше рассмотренных кристаллографических точечных групп симметрии.

Как мы уже видели в § 2.6, в трехмерном пространстве возможна единственная комбинация осей симметрии порядка выше двух, которая порождает конечную точечную группу с поворотами вокруг осей 5-го порядка — это набор $5, 3, 2$ — комбинация осей 5-го, 3-го и 2-го порядков (см. табл. 2.3).

Найдем углы между осями разных порядков, пользуясь методом, примененным выше для наборов осей $3, 3, 2$ и $4, 3, 2$ при анализе кубических групп в § 2.8. Рассмотрим сферический треугольник ABC, вершины которого образованы пересечением соседних осей 5-го, 3-го и 2-го порядков со сферой, описанной вокруг точки

пересечения O всех трех осей (рис. 2.30). Согласно следствию 2 из mmN-теоремы (см. § 2.6) повороты вокруг осей могут быть пред-

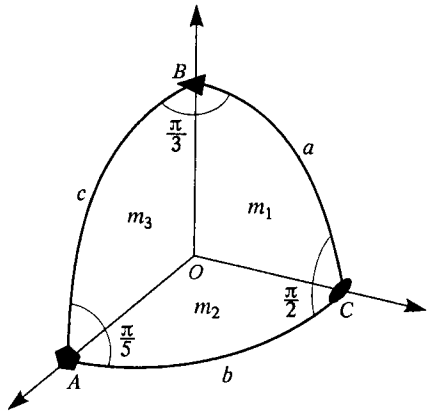


Рис. 2.30. Сферический треугольник, построенный на пересекающихся осях 5-го, 3-го и 2-го порядков

ставлены последовательными отражениями в плоскостях симметрии m_1 и m_2 (ось 2-го порядка), m_3 и m_1 (ось 3-го порядка), m_2 и m_3 (ось 5-го порядка), которые пересекаются под двугранными углами, равными половинам элементарных углов поворотов соответствующих осей симметрии 5-го, 3-го и 2-го порядков. Стороны сферического треугольника ABC образованы пересечением плоскостей симметрии m_1, m_2 и m_3 со сферой. Обозначая двугранные углы буквами при соответствующих вершинах сферического треугольника, запишем

$$A = \frac{\pi}{5}, \quad B = \frac{\pi}{3}, \quad C = \frac{\pi}{2}. \tag{2.56}$$

Стороны сферического треугольника, т. е. дуги AB, BC, CA, как и в § 2.8, обозначаются малыми латинскими буквами c, a, b соответственно и измеряются в угловой мере. Эти углы в нашей задаче совпадают с искомыми углами между осями симметрии 5-го, 3-го и 2-го порядков, проходящих соответственно через точки A, B, C (см. рис. 2.30):

$$a = 3 \longleftrightarrow 2, \quad b = 5 \longleftrightarrow 2, \quad c = 5 \longleftrightarrow 3. \tag{2.57}$$

Для вычисления углов a, b, c используем формулы косинусов сферической тригонометрии (см. Приложение 1)

$$\begin{aligned} \cos A &= -\cos B \cos C + \sin B \sin C \cos a \\ \cos B &= -\cos A \cos C + \sin A \sin C \cos b \\ \cos C &= -\cos A \cos B + \sin A \sin B \cos c. \end{aligned} \tag{2.58}$$

Подставим в формулы (2.58) значения углов A, B, C (2.56) и выразим косинусы углов a, b, c:

$$\cos(3 \longleftrightarrow 2) = \frac{\cos(\pi/5) + \cos(\pi/3)\cos(\pi/2)}{\sin(\pi/3)\sin(\pi/2)} = \frac{2\cos(\pi/5)}{\sqrt{3}}.$$

Величина $2\cos(\pi/5)$ равна замечательному иррациональному числу $\tau \approx 1,618\ldots$, которое называется *золотым средним* или золотым сечением (см. Приложение 2). Следовательно,

$$\cos(3 \longleftrightarrow 2) = \frac{\tau}{\sqrt{3}}. \tag{2.59}$$

Проводя аналогичные преобразования и используя формулы (П5) и (П8) Приложения, вычислим

$$\cos(5 \longleftrightarrow 2) = \frac{\cos(\pi/3) + \cos(\pi/5)\cos(\pi/2)}{\sin(\pi/5)\sin(\pi/2)} = \frac{\tau}{\sqrt{1+\tau^2}}, \tag{2.60}$$

$$\cos(5 \longleftrightarrow 3) = \frac{\cos(\pi/2) + \cos(\pi/5)\cos(\pi/3)}{\sin(\pi/5)\sin(\pi/3)} = \frac{\tau^2}{\sqrt{3(1+\tau^2)}}. \tag{2.61}$$

Из (2.59)–(2.61) следует, что углы между соседними осями приблизительно имеют следующие значения:

$$\begin{aligned} &\text{Угол}(5 \longleftrightarrow 3) \approx 37°22'39'' \\ &\text{Угол}(5 \longleftrightarrow 2) \approx 31°43'3'' \\ &\text{Угол}(3 \longleftrightarrow 2) \approx 20°54'19''. \end{aligned} \tag{2.62}$$

Приведенные величины представляют собой углы между соседними осями. Перемножение поворотов вокруг данных осей, согласно теореме Эйлера (*NNN*-теореме, § 2.6), порождает повороты вокруг новых осей. Если в качестве генераторов взять повороты вокруг двух любых осей, то путем последовательных перемножений можно обнаружить, что множество полученных поворотов образует конечную точечную группу симметрии, которая в системе Шенфлиса обозначается символом Y и называется *икосаэдрической*. Строгий математический вывод всех элементов группы симметрии Y можно провести матричным методом.

Полный набор *элементов симметрии* группы Y можно получить построением стереографических проекций с помощью сетки Вульфа (§ 1.10) или путем анализа геометрических тел с симметрией Y. Данным набором осей симметрии обладают два платоновых тела — икосаэдр и правильный пентагондодекаэдр (см. § 2.6 и рис. 2.13*г* и *д*). Из табл. 2.4. (§ 2.8) следует, что оба тела обладают набором из шести осей 5-го порядка, десяти осей 3-го порядка и пятнадцати осей 2-го порядка. Оси 5-го порядка соединяют противоположные вершины икосаэдра (вершины, лежащие на диаметре описанной сферы). Оси 3-го порядка выходят в центрах треугольных граней икосаэдра. Оси 2-го порядка соединяют центры противоположных ребер икосаэдра. У додекаэдра оси 5-го порядка соединяют центры противоположных граней, оси 3-го порядка проходят через противоположные вершины, а оси 2-го порядка соединяют центры противоположных ребер.

Теперь можно записать групповое множество группы симметрии Y, которое состоит из поворотов вокруг вышеуказанных осей и содержит 60 элементов:

$$\begin{aligned} Y = \{&e,\ 5_1^1,\ 5_1^2,\ 5_1^3,\ 5_1^4,\ 5_2^1,\ 5_2^2,\ 5_2^3,\ 5_2^4,\ 5_3^1,\ 5_3^2,\ 5_3^3,\ 5_3^4,\\ &5_4^1,\ 5_4^2,\ 5_4^3,\ 5_4^4,\ 5_5^1,\ 5_5^2,\ 5_5^3,\ 5_5^4,\ 5_6^1,\ 5_6^2,\ 5_6^3,\ 5_6^4,\\ &3_1^1,\ 3_1^2,\ 3_2^1,\ 3_2^2,\ 3_3^1,\ 3_3^2,\ 3_4^1,\ 3_4^2,\ 3_5^1,\ 3_5^2,\\ &3_6^1,\ 3_6^2,\ 3_7^1,\ 3_7^2,\ 3_8^1,\ 3_8^2,\ 3_9^1,\ 3_9^2,\ 3_{10}^1,\ 3_{10}^2,\\ &2_1^1,\ 2_2^1,\ 2_3^1,\ 2_4^1,\ 2_5^1,\ 2_6^1,\ 2_7^1,\ 2_8^1,\ 2_9^1,\ 2_{10}^1,\ 2_{11}^1,\ 2_{12}^1,\ 2_{13}^1,\ 2_{14}^1,\ 2_{15}^1\}. \end{aligned}$$

Взаимное расположение всех элементов симметрии группы Y удобно представить на стереографических проекциях с различной ориентацией плоскости проекций (рис. 2.31). Полный набор и взаимное расположение элементов симметрии позволяет легко найти все нетривиальные подгруппы икосаэдрической группы Y.

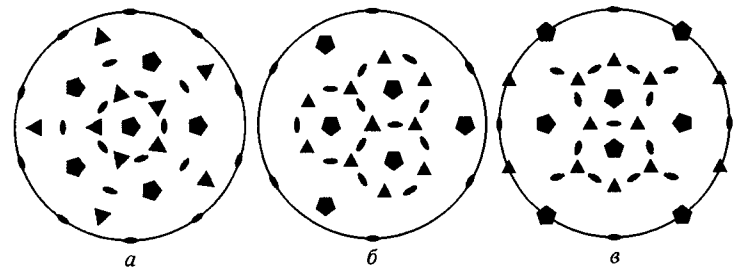


Рис. 2.31. Стереографические проекции элементов симметрии группы Y:

Плоскость проекции перпендикулярна оси 5-го порядка (*а*); оси 3-го порядка (*б*) и оси 2-го порядка (*в*)

На рис. 2.31*а* видно, что перпендикулярно каждой оси 5-го порядка расположено пять осей 2-го порядка. Следовательно, группа

Y содержит 6 подгрупп D_5. Аналогично, согласно рис. 2.31*б* перпендикулярно каждой оси 3-го порядка располагаются три оси 2-го порядка, что порождает 10 подгрупп D_3. Пять наборов из трех взаимно перпендикулярных осей 2-го порядка составляют пять подгрупп D_2 (рис. 2.31*в*).

Пять совокупностей из трех взаимно перпендикулярных осей 2-го порядка и четырех осей 3-го порядка (которые направлены по пространственным диагоналям относительно перпендикулярных осей 2-го порядка) определяют пять кубических подгрупп T. Кроме того, как обычно, каждый элемент симметрии также задает свою циклическую подгруппу. Это значит, что группа Y содержит 6 подгрупп C_5, 10 подгрупп C_3, 15 подгрупп C_2.

Для описания физических и геометрических систем, инвариантных относительно группы Y, необходимо выбрать систему координат. Напомним, что выбор кристаллографической системы координат определяется трансляционным характером кристаллического пространства.

При наличии оси 5-го порядка, как это было показано в § 2.5, трансляционная симметрия отсутствует. Поэтому выбор системы координат может быть произволен, хотя удобнее всего связать базисные векторы системы координат с имеющимися элементами симметрии. Наличие в группе Y подгрупп T позволяет выбрать ортогональную систему координат с базисными векторами, направленными по осям 2-го порядка.

Как и в кристаллах, в объектах с икосаэдрической симметрией необходимо ввести характеристики различных направлений, в частности, осей симметрии. Ввести индексы направлений так, как это было сделано в кристаллическом пространстве, задавая индексы ближайшего к началу координат узла, лежащего на данной узловой прямой, невозможно. При описании геометрических или физических систем с икосаэдрической симметрией удобно охарактеризовать ориентацию направлений с помощью направляющих косинусов.

Введем единичный вектор направления l_i. Проецируя его на координатные оси X_1, X_2, X_3 ортогональной системы координат, получим отрезки, численно равные косинусам углов, которые данный вектор образует с координатными осями, т. е. *направляющие косинусы.*

Рассмотрим расчет направляющих косинусов некоторых осей симметрии икосаэдрической группы Y. Пусть на рис. 2.31*в* ось X_1 ортогональной системы координат расположена в плоскости рисунка горизонтально вправо, ось X_2 — вверх, а ось X_3 — перпендикулярно плоскости рисунка. Обозначим ось симметрии второго порядка, совпадающую с осью X_3, символом 2_1, а ближайшие к ней оси третьего и пятого порядка — символами 3_1, 5_1. Направляющие косинусы этих осей будут иметь вид

$$2_1 : (0,\ 0,\ 1)$$
$$3_1 : \left(\frac{1}{\tau\sqrt{3}},\ 0,\ \frac{\tau}{\sqrt{3}}\right)$$
$$5_1 : \left(0,\ \frac{1}{\sqrt{1+\tau^2}},\ \frac{\tau}{\sqrt{1+\tau^2}}\right).$$

Поворот осей 3_1 и 5_1 вокруг оси 2_1 породит оси 3_2 и 5_2 с направляющими косинусами

$$3_2 : \left(-\frac{1}{\tau\sqrt{3}},\ 0,\ \frac{\tau}{\sqrt{3}}\right), \quad 5_2 : \left(0,\ -\frac{1}{\sqrt{1+\tau^2}},\ \frac{\tau}{\sqrt{1+\tau^2}}\right).$$

Для определения ориентации остальных осей симметрии группы Y воспользуемся матричным методом (см. § 2.4).

Общий вид матрицы поворота системы координат против часовой стрелки на угол φ вокруг оси, заданной направляющими косинусами k_1, k_2, k_3, может быть представлен в следующем виде:

$$\begin{bmatrix} \cos\varphi + k_1^2(1-\cos\varphi) & k_3\sin\varphi + k_1k_2(1-\cos\varphi) & -k_2\sin\varphi + k_1k_3(1-\cos\varphi) \\ -k_3\sin\varphi + k_1k_2(1-\cos\varphi) & \cos\varphi + k_2^2(1-\cos\varphi) & k_1\sin\varphi + k_2k_3(1-\cos\varphi) \\ k_2\sin\varphi + k_1k_3(1-\cos\varphi) & -k_1\sin\varphi + k_2k_3(1-\cos\varphi) & \cos\varphi + k_3^2(1-\cos\varphi) \end{bmatrix}. \tag{2.63}$$

Запишем матрицы, описывающие повороты на углы $\varphi = 2\pi/3$ и $\varphi = -2\pi/3$, вокруг оси 3_1:

$$3_1^1 = \begin{bmatrix} -1/(2\tau) & \tau/2 & 1/2 \\ -\tau/2 & -1/2 & 1/(2\tau) \\ 1/2 & -1/(2\tau) & \tau/2 \end{bmatrix},$$
$$3_1^2 = 3_1^{-1} = \begin{bmatrix} -1/(2\tau) & -\tau/2 & 1/2 \\ \tau/2 & -1/2 & -1/(2\tau) \\ 1/2 & 1/(2\tau) & \tau/2 \end{bmatrix}. \tag{2.64}$$

Заметим, что каждая из матриц взаимно обратных преобразований 3_1^1 и 3_1^{-1} может быть получена транспонированием другой. Это является проявлением общего свойства ортогональных матриц — обратная матрица совпадает с транспонированной. Следовательно, умножая матрицы (2.64) на единичный вектор (0, 0, 1) оси 2_1, получим направляющие косинусы еще двух осей 2-го порядка:

$$2_2 : \left(\frac{1}{2},\ -\frac{1}{2\tau},\ \frac{\tau}{2}\right), \qquad 2_3 : \left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2\tau},\ \frac{\tau}{2}\right).$$

Аналогично построим матрицы поворотов на углы $\varphi = 2\pi/3$ и $\varphi = -2\pi/3$ вокруг оси 3_2:

$$3_2^1 = \begin{bmatrix} -1/(2\tau) & \tau/2 & -1/2 \\ -\tau/2 & -1/2 & -1/(2\tau) \\ -1/2 & 1/(2\tau) & \tau/2 \end{bmatrix},$$

$$3_2^2 = 3_2^{-1} = \begin{bmatrix} -1/(2\tau) & -\tau/2 & -1/2 \\ \tau/2 & -1/2 & 1/(2\tau) \\ -1/2 & -1/(2\tau) & \tau/2 \end{bmatrix}. \tag{2.65}$$

Умножив матрицы (2.65) на тот же единичный вектор (0, 0, 1) оси 2_1, получим направляющие косинусы еще двух осей 2-го порядка:

$$2_4 : \left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2\tau}, \frac{\tau}{2}\right), \qquad 2_5 : \left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2\tau}, \frac{\tau}{2}\right).$$

Заметим, что оси 2-го порядка 2_2–2_5 расположены в иррациональных направлениях относительно оси 2_1.

Продолжим строить матрицы поворотов вокруг других осей до получения замкнутого группового множества икосаэдрической группы Y. При этом мы получим полный набор элементов симметрии точечной этой группы. Полученное множество элементов симметрии содержит шесть поворотных осей 5-го порядка, десять поворотных осей 3-го порядка и пятнадцать поворотных осей 2-го порядка, т. е. действительно совпадает с набором осей симметрии икосаэдра и правильного додекаэдра.

У всех шести поворотных осей 5-го порядка направляющие косинусы содержат золотое сечение τ. Таким образом, все оси 5-го порядка имеют иррациональные направления относительно осей выбранной ортогональной системы координат:

$$\left(\frac{1}{\sqrt{1+\tau^2}}, \frac{\tau}{\sqrt{1+\tau^2}}, 0\right), \quad \left(0, \frac{1}{\sqrt{1+\tau^2}}, \frac{\tau}{\sqrt{1+\tau^2}}\right),$$
$$\left(\frac{\tau}{\sqrt{1+\tau^2}}, 0, \frac{1}{\sqrt{1+\tau^2}}\right), \quad \left(-\frac{1}{\sqrt{1+\tau^2}}, \frac{\tau}{\sqrt{1+\tau^2}}, 0\right),$$
$$\left(0, -\frac{1}{\sqrt{1+\tau^2}}, \frac{\tau}{\sqrt{1+\tau^2}}\right), \quad \left(\frac{\tau}{\sqrt{1+\tau^2}}, 0, -\frac{1}{\sqrt{1+\tau^2}}\right). \tag{2.66}$$

Четыре из десяти поворотных осей 3-го порядка имеют направляющие косинусы:

$$\left(\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}\right), \quad \left(-\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}\right),$$
$$\left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}\right), \quad \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, -\frac{1}{\sqrt{3}}\right) \tag{2.67}$$

и, следовательно, направлены по пространственным диагоналям октантов ортогональной системы координат. Остальные шесть осей 3-го порядка имеют направляющие косинусы, компоненты которых выражаются через золотое сечение:

$$\left(\frac{\tau}{\sqrt{3}}, \frac{1/\tau}{\sqrt{3}}, 0\right), \quad \left(0, \frac{\tau}{\sqrt{3}}, \frac{1/\tau}{\sqrt{3}}\right),$$
$$\left(\frac{1/\tau}{\sqrt{3}}, 0, \frac{\tau}{\sqrt{3}}\right), \quad \left(\frac{\tau}{\sqrt{3}}, -\frac{1/\tau}{\sqrt{3}}, 0\right), \tag{2.68}$$
$$\left(0, \frac{\tau}{\sqrt{3}}, -\frac{1/\tau}{\sqrt{3}}\right), \quad \left(-\frac{1/\tau}{\sqrt{3}}, 0, \frac{\tau}{\sqrt{3}}\right).$$

Три из пятнадцати поворотных осей 2-го порядка совпадают с осями ортогональной системы координат и поэтому имеют направляющие косинусы с целочисленными компонентами: $(0,0,1)$, $(1,0,0)$, $(0,1,0)$. Направляющие косинусы остальных двенадцати осей 2-го порядка имеют иррациональные компоненты:

$$\left(\frac{1}{2\tau}, \frac{\tau}{2}, \frac{1}{2}\right), \left(-\frac{1}{2\tau}, \frac{\tau}{2}, \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2\tau}, -\frac{\tau}{2}, \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2\tau}, \frac{\tau}{2}, -\frac{1}{2}\right),$$
$$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2\tau}, \frac{\tau}{2}\right), \left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2\tau}, \frac{\tau}{2}\right), \left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2\tau}, \frac{\tau}{2}\right), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2\tau}, -\frac{\tau}{2}\right),$$
$$\left(\frac{\tau}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2\tau}\right), \left(-\frac{\tau}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2\tau}\right), \left(\frac{\tau}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2\tau}\right), \left(\frac{\tau}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2\tau}\right). \tag{2.69}$$

Отметим, что направляющие косинусы являются удобным способом задания направлений в случаях некристаллографической симметрии. Однако иногда удобнее привести тройки направляющих косинусов к виду близкому к принятому в кристаллографии. Для этого направляющие косинусы могут быть домножены на некоторый общий множитель, который даст целые значения этих троек чисел или близкие к ним. Полученные таким образом тройки будем называть *индексами направлений* и записывать в квадратных скобках.

Для трех осей 2-го порядка, совпадающих с осями ортогональной системы координат, в качестве целочисленных индексов можно взять направляющие косинусы:

$$[100],\ [010],\ [001]. \tag{2.70}$$

Если направляющие косинусы четырех осей 3-го порядка (2.67) умножить на $\sqrt{3}$, получатся целочисленные индексы направлений пространственных диагоналей октантов ортогональной системы координат:

$$[111],\ [\overline{1}11],\ [1\overline{1}1],\ [11\overline{1}]. \tag{2.71}$$

Индексы остальных осей икосаэдрической группы симметрии Y не могут, строго говоря, быть целочисленными, так как отношения направляющих косинусов являются иррациональными.

Если все направляющие косинусы (2.66) умножить на $u\sqrt{1+\tau^2}$, где u — некоторое число, которое будет выбрано ниже, то получатся индексы направлений шести осей 5-го порядка группы Y в следующем виде:

$$[u\,u\tau\,0],\ [0\,u\,u\tau],\ [u\tau\,0\,u],\ [\overline{u}\,u\tau\,0],\ [0\,\overline{u}\,u\tau],\ [u\tau\,0\,\overline{u}]. \tag{2.72}$$

Аналогично, умножая направляющие косинусы (2.68) на $u\tau/\sqrt{3}$, получим индексы направлений шести осей 3-го порядка, которые не совпадают с индексами пространственных диагоналей октантов:

$$[u\tau^2\,u\,0],\ [0\,u\tau^2\,u],\ [u\,0\,u\tau^2],\ [u\tau^2\,\overline{u}\,0],\ [0\,u\tau^2\,\overline{u}],\ [\overline{u}\,0\,u\tau^2]. \tag{2.73}$$

Наконец, умножив направляющие косинусы (2.69) на $2u\tau$, получим индексы направлений двенадцати осей 2-го порядка, которые не совпадают с осями ортогональной системы координат:

$$\begin{array}{llll} [u\,u\tau^2\,u\tau], & [\overline{u}\,u\tau^2\,u\tau], & [u\,\overline{u}\tau^2\,u\tau], & [u\,u\tau^2\,\overline{u}\tau], \\ [u\tau\,u\,u\tau^2], & [\overline{u}\tau\,u\,u\tau^2], & [u\tau\,\overline{u}\,u\tau^2], & [u\tau\,u\,\overline{u}\tau^2], \\ [u\tau^2\,u\tau\,u], & [\overline{u}\tau^2\,u\tau\,u], & [u\tau^2\,\overline{u}\tau\,u], & [u\tau^2\,u\tau\,\overline{u}]. \end{array} \tag{2.74}$$

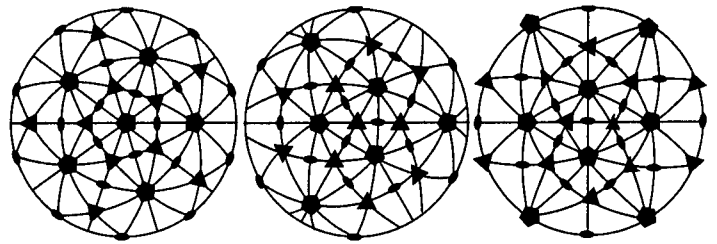
Заметим, что для вычисления индексов направления осей необходимо рассчитывать иррациональное число τ, что можно сделать только с определенной погрешностью. Приближения числа τ выражаются отношениями последовательных чисел ряда Фибоначчи:

$$\tau = \frac{F_{n+1}}{F_n}.$$

Ряд Фибоначчи, как известно, представляет собой последовательность целых чисел, из которых два первых — единицы, а остальные равняются сумме двух предыдущих: 1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, ... (см. Приложение 2). С ростом порядкового номера n отношение двух последовательных чисел ряда Фибоначчи дает все более точное значение иррационального числа τ.

Для того чтобы индексы осей задавались, хотя бы приближенно, целыми числами, необходимо в качестве величины u, используемой в выражениях индексов направлений (2.72)–(2.74), брать некоторое значение из ряда Фибоначчи. Тогда, к примеру, набор индексов $[u\,u\tau^2\,u\tau]$ будет представлять собой последовательность чисел u_i, u_{i+2}, u_{i+1} из указанного ряда. Точность индицирования направления оси определяется выбором первого индекса u_i. Если взять $u_i = 3$, то в приближении $\tau = 1{,}618$ индексы направления $[u\,u\tau^2\,u\tau]$ примут значения [3 7,854 4,854]. Округленные до целых индексы [3 8 5] задают направление, заметно отличающееся от истинного. Ясно, что чем больше число, взятое из ряда Фибоначчи в качестве первого индекса, тем точнее округленные индексы, задающие направление оси. Например, если взять $u_i = 34$, то дробные индексы равны [34 89,009 55,012], а округленные до целых — [34 89 55].

Заметим, что вышеприведенные направляющие косинусы и индексы осей были рассчитаны для определенной системы ортогональных координат. Возможно использование ортогональной системы, в которой ось X_1 располагается на рис. 2.32*в* вертикально,



а *б* *в*

Рис. 2.32. Стереографические проекции элементов симметрии группы Y_h:

Плоскость проекции перпендикулярна оси 5-го порядка (*а*); оси 3-го порядка (*б*) и оси 2-го порядка (*в*)

а ось X_2 — горизонтально. Такая замена системы координат приведет лишь к перестановке индексов направления осей симметрии икосаэдрической группы Y.

Символ точечной группы Y строится аналогично международным символам точечных групп. На первой позиции размещается символ, характеризующий «координатное» направление. При нашем выборе системы координат — это ось 2-го порядка. На втором месте, как и в кубических группах, охарактеризуем особое направление по телесной диагонали системы координат, а также симметрично эквивалентные этому направлению, т. е. оси 3-го порядка. И, наконец, на третьем месте охарактеризуем симметрично эквивалентные направления оси 5-го порядка. Таким образом, международный символ точечной группы Y запишется как 235.

В некоторых изданиях приводится другой, эквивалентный международный символ этой группы, в котором на первом месте характеризуется направление оси 5-го порядка. В этом случае международный символ точечной группы Y запишется как 532.

Добавим к элементам симметрии точечной группы Y плоскость зеркального отражения m, содержащую какую-либо ось 2-го порядка, или плоскость, перпендикулярную этой оси (т. е. плоскость типа v или h). Так как для каждой оси 2-го порядка группы Y существуют две оси 2-го порядка, перпендикулярные ей, то любая подобная плоскость принадлежит одновременно и типу h, и типу v. Согласно следствию 4 из $2m\mathring{N}$-теоремы (см. § 2.6) любая плоскость, перпендикулярная оси 2-го порядка, порождает центр инверсии I. Умножая центр инверсии на каждую из четырнадцати остальных осей 2-го порядка группы Y, получим еще четырнадцать плоскостей отражения. Наличие центра инверсии ко всем обычным поворотам добавляет инверсионные. Таким образом, мы получили еще одну икосаэдрическую группу, которая обозначается символом Y_h.

Из описанных выше особенностей взаимоположения осей симметрии группы Y следует, что множество плоскостей отражения подразделяется на пять троек взаимно перпендикулярных. Каждая плоскость отражения содержит две оси 2-го порядка, две оси 3-го порядка и две оси 5-го порядка. Взаимную ориентацию полученных плоскостей удобно изобразить на стереографических проекциях, причем, как и ранее, при трех разных расположениях плоскости проекций (рис. 2.32).

Групповое множество Y_h содержит 120 элементов и имеет вид

$$
\begin{aligned}
Y_h = \{ & e,\ 5_1^1,\ 5_1^2,\ 5_1^3,\ 5_1^4,\ 5_2^1,\ 5_2^2,\ 5_2^3,\ 5_2^4,\ 5_3^1,\ 5_3^2,\ 5_3^3,\ 5_3^4,\\
& 5_4^1,\ 5_4^2,\ 5_4^3,\ 5_4^4,\ 5_5^1,\ 5_5^2,\ 5_5^3,\ 5_5^4,\ 5_6^1,\ 5_6^2,\ 5_6^3,\ 5_6^4,\\
& 3_1^1,\ 3_1^2,\ 3_2^1,\ 3_2^2,\ 3_3^1,\ 3_3^2,\ 3_4^1,\ 3_4^2,\ 3_5^1,\ 3_5^2,\\
& 3_6^1,\ 3_6^2,\ 3_7^1,\ 3_7^2,\ 3_8^1,\ 3_8^2,\ 3_9^1,\ 3_9^2,\ 3_{10}^1,\ 3_{10}^2,\\
& 2_1^1,\ 2_2^1,\ 2_3^1,\ 2_4^1,\ 2_5^1,\ 2_6^1,\ 2_7^1,\ 2_8^1,\ 2_9^1,\ 2_{10}^1,\ 2_{11}^1,\ 2_{12}^1,\ 2_{13}^1,\ 2_{14}^1,\ 2_{15}^1,\\
& m_1,\ m_2,\ m_3,\ m_4,\ m_5,\ m_6,\ m_7,\ m_8,\ m_9,\\
& m_{10},\ m_{11},\ m_{12},\ m_{13},\ m_{14},\ m_{15},\ \overline{1},\\
& \overline{3}_1,\ \overline{3}_1^5,\ \overline{3}_2,\ \overline{3}_2^5,\ \overline{3}_3,\ \overline{3}_3^5,\ \overline{3}_4,\ \overline{3}_4^5,\ \overline{3}_5,\ \overline{3}_5^5,\\
& \overline{3}_6,\ \overline{3}_6^5,\ \overline{3}_7,\ \overline{3}_7^5,\ \overline{3}_8,\ \overline{3}_8^5,\ \overline{3}_9,\ \overline{3}_9^5,\ \overline{3}_{10},\ \overline{3}_{10}^5,\\
& \overline{5}_1,\ \overline{5}_1^3,\ \overline{5}_1^7,\ \overline{5}_1^9,\ \overline{5}_2,\ \overline{5}_2^3,\ \overline{5}_2^7,\ \overline{5}_2^9,\ \overline{5}_3,\ \overline{5}_3^3,\ \overline{5}_3^7,\ \overline{5}_3^9,\\
& \overline{5}_4,\ \overline{5}_4^3,\ \overline{5}_4^7,\ \overline{5}_4^9,\ \overline{5}_5,\ \overline{5}_5^3,\ \overline{5}_5^7,\ \overline{5}_5^9,\ \overline{5}_6,\ \overline{5}_6^3,\ \overline{5}_6^7,\ \overline{5}_6^9\}.
\end{aligned}
$$

В соответствии с принятым выше выбором системы координат международный символ группы Y_h запишется как $m\overline{3}5$. Иногда используются также обозначения $m5m$ и $m\overline{3}\,\overline{5}$.

Нетривиальными подгруппами икосаэдрической группы Y_h являются прежде всего все нетривиальные подгруппы икосаэдрической группы Y, перечисленные выше. Зеркальные плоскости симметрии добавляют пятнадцать подгрупп C_S. Центр инверсии даст подгруппу C_i. Зеркальные плоскости, проходящие через поворотные оси, порождают шесть подгрупп C_{5v}, десять подгрупп C_{3v} и пятнадцать подгрупп C_{2v}. В группе Y_h все поворотные оси являются инверсионными. Это определяет наличие десяти подгрупп C_{3i} и шести подгрупп C_{5i}.

Перпендикулярность осей 2-го порядка и плоскостей отражения обусловливает десять подгрупп D_{2h}. На рис. 2.32*а* видно, что оси 2-го порядка, перпендикулярные оси 5-го порядка, располагаются по биссектрисам двугранных углов, образованных плоскостями, проходящими через ось 5-го порядка. Такое сочетание элементов симметрии порождает шесть подгрупп D_{5d}. Аналогично, из рис. 2.32*б* следует существование десяти подгрупп D_{3d}.

Наконец, взаимная ориентация плоскостей отражения и поворотных осей, порождает пять подгрупп T_h, что наглядно демонстрирует сравнение рис. 2.32*в* и 2.23.

2.13. Черно-белые и цветные точечные группы симметрии

Учение о симметрии стало одним из основных методов описания и исследования природы в науке XX века. Уже в самом начале широкого внедрения в физику симметрийных и теоретико-групповых методов потребовалось обобщить простейшее геометрическое понятие о симметрии физических систем. Это было связано с тем, что помимо геометрических параметров в понятие равенства объектов стало необходимым включать и физические (негеометрические) параметры. Кроме того, потребовалось переосмыслить и обобщить само понятие равенства геометрических и физических объектов.

Обобщение понятия симметрии происходило по нескольким направлениям. Прежде всего это обобщение происходило за счет приписывания геометрическим объектам (точкам, фигурам) негеометрических качеств, которые соответствовали каким-либо физическим параметрам. В простейшем случае каждой точке системы приписывается алгебраический знак, равный знаку электрического заряда частицы, находящейся в данной точке пространства. Вместо знака точкам можно условно поставить в соответствие цвет — черный или белый. Тогда для определения опера-

ций самосовмещения точек необходимо обобщить и преобразование, посредством которого происходит самосовмещение. В данном случае кроме геометрической компоненты (поворота, отражения, инверсии, трансляции или их всевозможных сочетаний) должна появиться операция, действующая на негеометрический параметр — знак, цвет, т. е. операция перемены знака (цвета). Эта операция может также комбинироваться с пространственными преобразованиями, и совокупность всех операций будет образовывать группы. Этот вид симметрии называется *черно-белой симметрией* или *антисимметрией*. В общем случае каждому элементу системы можно приписать n различных негеометрических качеств (цветов), которые могут преобразовываться соответствующими операциями совместно с чисто геометрическими преобразованиями. Такая симметрия называется *цветной*.

Другое обобщение связано с исследованиями групп симметрии в пространствах с размерностью, большей трех. В последние годы эта часть теории симметрии стала активно востребоваться и развиваться в связи с тем, что атомные структуры новых объектов физики твердого тела — моделированных структур и квазикристаллов — могут быть описаны точечными и пространственными группами в пространствах с четырьмя, пятью и шестью измерениями.

Наконец, третий путь обобщений симметрии — обобщение самого понятия геометрического равенства объектов, т. е. рассмотрение равенства физических систем не только относительно изометрических (не меняющих скалярное произведение векторов) преобразований, но и относительно конформных и других абстрактных преобразований.

В данном параграфе мы рассмотрим точечные кристаллографические черно-белые группы антисимметрии и простейшие группы цветной симметрии. Идеи антисимметрии начали зарождаться в 1927–1929 гг. внутри классического учения о симметрии. Основоположниками этого направления являются швейцарский математик Г. Хееш и советский кристаллограф академик А.В. Шубников.

Г. Хееш пришел к идее черно-белых групп в результате изучения возможности изображения двухсторонних плоских фигур на односторонней плоскости чертежа с помощью черного и белого цвета. В отличие от Хееша, работы которого были чисто математическими и не замеченными в то время кристаллографами, А.В. Шубников спустя 15 лет независимо от Хееша сформулировал понятие антисимметрии как принципиальное расширение классической геометрической симметрии за счет добавления некоторого физического свойства и создал совершенно новое направление, ставшее одним из ведущих в современной теоретической кристаллографии.

Припишем каждому элементу множества одинаковых геометрических объектов, совмещаемых друг с другом каким-либо изометрическим преобразованием, знак «плюс» или «минус» (или цвет: черный или белый). Тогда элементы данного множества могут быть совмещены друг с другом обычным изометрическим преобразованием симметрии, если они имеют одинаковый знак (цвет), или комбинированным преобразованием, состоящим из изометрической операции и операции перемены знака (цвета). Таким образом, мы должны ввести в рассмотрение *операции антисимметрии*, т. е. сочетания движений пространства и перемены знака (цвета). Вводя по аналогии с рассмотренными выше точечными группами элементы симметрии для циклических групп, образованных операциями антисимметрии, мы приходим к поворотам вокруг оси антисимметрии, отражениям в плоскости антисимметрии, антиинверсии, а также к поворотам вокруг зеркально-поворотных и инверсионных осей антисимметрии. Комбинируя операцию перемены знака с единичным элементом, мы получаем операцию перемены знака в чистом виде.

Элементы антисимметрии принято обозначать буквами и цифрами с дополнительным штрихом вверху справа. Так, символом m' обозначается плоскость антисимметрии и операция отражения в плоскости антисимметрии. Символом $2'$ обозначается ось антисимметрии 2-го порядка и т. д. Операции поворотов вокруг осей антисимметрии будем обозначать символами $(n')^p$, где n — порядок оси, p — порядок поворота. Операция, которая представляет собой лишь перемену знака без пространственного движения, называется *антиотождествлением* и обозначается символом $1'$.

На рис. 2.33 приведены примеры геометрических объектов (черно-белых тетраэдров), которые попарно инвариантны относительно различных операций антисимметрии.

Рассмотрим тетраэдр, который инвариантен относительно операции $1'$. Это означает, что он инвариантен относительно операции перемены знака (цвета). По этой причине он не может быть заряжен ни положительно, ни отрицательно, или не может быть черным или белым. Такие фигуры, которые инвариантны относительно операции $1'$, называются *серыми* (рис. 2.33*е*). При этом признак «серости» должен пониматься в смысле наличия в объекте одновременно обоих качеств (обоих знаков — положительного и отрицательного, или обоих цветов — черного и белого).

Построим циклические подгруппы черно-белых точечных групп симметрии. Вначале заметим, что все кристаллографические циклические подгруппы, которые отвечают обычным (не черно-белым) системам, имеют место и для групп антисимметрии. Рассмотрим циклические подгруппы, содержащие элементы с переменой цвета. Помимо тривиальных подгрупп $\{e\}$ и $\{e, 1'\}$, сразу запишем циклические группы, порожденные отражением в плоскости

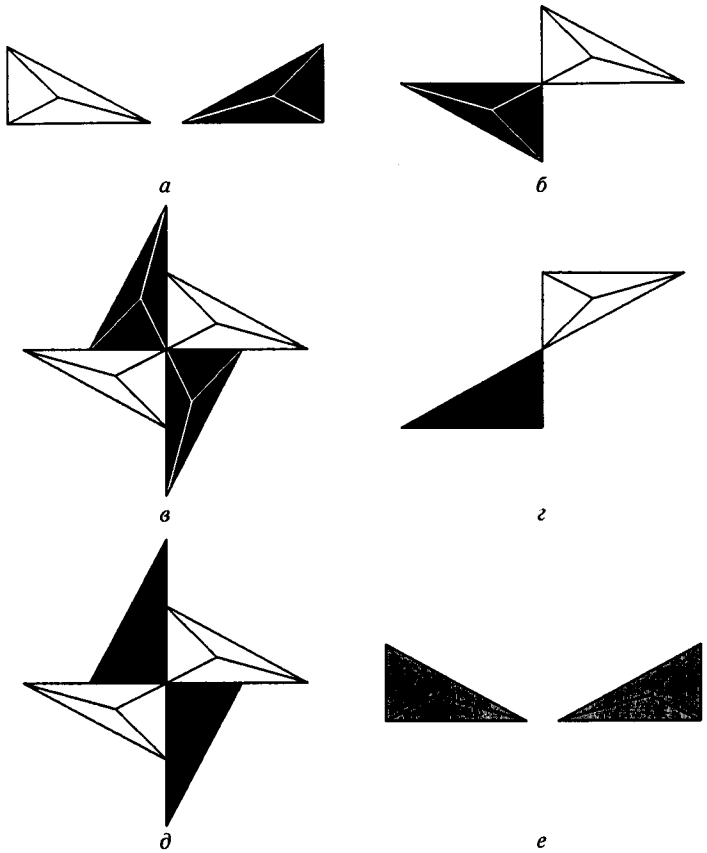


Рис. 2.33. Пары геометрических объектов, которые иллюстрируют различные операции антисимметрии:

а — отражение в плоскости антисимметрии; *б*, *в* — повороты вокруг осей антисимметрии 2-го и 4-го порядка соответственно; *г* — антиинверсия; *д* — поворот вокруг зеркально-поворотной оси антисимметрии 4-го порядка; *е* — операция отражения в плоскости симметрии, относительно которой инвариантны два серых тетраэдра

антисимметрии $\{e, m'\}$ и антиинверсией $\{e, \overline{1}'\}$. Антисимметричные повороты на углы 180°, 90° и 60° порождают следующие циклические группы:

$$\{e, (2')^1\}, \quad \{e, (4')^1, (4')^2 = 2, (4')^3 = (4')^{-1}\},$$

$$\{e, (6')^1, (6')^2 = 3, (6')^3 = (2')^1, (6')^4 = 3^{-1}, (6')^5 = (6')^{-1}\}.$$

Нетрудно видеть, что циклические группы, отвечающие осям антисимметрии 4-го и 6-го порядков, содержат подгруппу индекса 2 без операций антисимметрии, т. е. $\{e, 2^1\}$ и $\{e, 3^1, 3^2\}$.

Построим теперь группу, порожденную черно-белым поворотом на угол 120°:

$$\{(3')^1, (3')^2, (3')^3 = 1', (3')^4 = 3, (3')^5 = (3^2)', (3')^6 = e\}.$$

Мы получили, что данная циклическая группа имеет порядок 6 и содержит отдельную операцию антиотождествления, т. е. может описывать лишь объекты без знака. Группы, содержащие операцию $1'$, называются *серыми*.

Аналогично можно записать циклические группы, отвечающие зеркально-поворотным и инверсионным осям антисимметрии. Читателю предлагается проделать это самостоятельно.

Мы можем теперь вывести все черно-белые точечные кристаллографические группы симметрии. Это можно проделать следующим образом. Во-первых, все выведенные ранее 32 точечные кристаллографические группы симметрии можно формально считать черно-белыми группами, в которых отсутствует операция антиотождествления и черно-белые операции. Во-вторых, мы можем добавить к множеству генераторов каждой из этих групп операцию антиотождествления $1'$ (чистую операцию смены знака). При этом мы получим 32 «серые» группы, причем порядок каждой из них будет равен удвоенному порядку соответствующей кристаллографической «одноцветной» группы. В-третьих, будем заменять последовательно генераторы в «одноцветных» группах на соответствующие операции антисимметрии. В результате мы получим 122 группы антисимметрии (см. табл. 2.6). Обозначения групп антисимметрии строятся на базе международных обозначений классических кристаллографических точечных групп. При этом в символе группы элементы антисимметрии, которые характеризуют особые направления, обозначаются цифрой со штрихом, а для серых групп к символу добавляется $1'$.

58 черно-белых точечных групп не содержат операции антиотождествления $1'$. Их можно также получить, присоединяя к генераторам одноцветных точечных групп операции $\overline{1}'$, $(2')^1$, m', $(4')^1$ и т. д. При этом одноцветная точечная группа будет являться подгруппой получившейся черно-белой группы.

Элементы симметрии черно-белых точечных групп удобно изображать на стереографической проекции. При этом мы должны применять разные обозначения для обычных одноцветных и черно-белых элементов симметрии. Обычно их разделяют с помощью цвета — классические одноцветные элементы симметрии изображают черным цветом, а черно-белые, например, красным. На рис. 2.34 в качестве примеров приведены стереографические проекции некоторых черно-белых точечных групп тетрагональной сингонии.

Таблица 2.6. **Точечные кристаллографические группы антисимметрии**

Сингония	Классические группы	Серые группы	Черно-белые группы
Триклинная	1	$1'$	$1'$
	$\bar{1}$	$\bar{1}1'$	$\bar{1}'$
Моноклинная	2	$21'$	$2'$
	m	$m1'$	m'
	$\frac{2}{m}$	$\frac{2}{m}1'$	$\frac{2'}{m}, \frac{2}{m'}, \frac{2'}{m'}$
Ромбическая	222	$2221'$	$2'2'2$
	$mm2$	$mm21'$	$mm'2', m'm'2$
	$\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}1'$	$\frac{2}{m'}\frac{2}{m'}\frac{2}{m'}, \frac{2'}{m}\frac{2'}{m}\frac{2}{m'}, \frac{2'}{m'}\frac{2'}{m'}\frac{2}{m}$
Тетрагональная	4	$41'$	$4'$
	$\bar{4}$	$\bar{4}1'$	$\bar{4}'$
	422	$4221'$	$42'2', 4'22'$
	$\frac{4}{m}$	$\frac{4}{m}1'$	$\frac{4'}{m}, \frac{4}{m'}, \frac{4'}{m'}$
	$4mm$	$4mm1'$	$4m'm', 4'mm'$
	$\bar{4}2m$	$\bar{4}2m1'$	$\bar{4}2'm', \bar{4}'2m', \bar{4}'2'm$
	$\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}1'$	$\frac{4}{m'}\frac{2}{m'}\frac{2}{m'}, \frac{4}{m'}\frac{2'}{m}\frac{2'}{m}, \frac{4'}{m'}\frac{2}{m'}\frac{2'}{m}, \frac{4'}{m}\frac{2}{m}\frac{2'}{m'}, \frac{4}{m}\frac{2'}{m'}\frac{2'}{m'}$
Гексагональная	3	$31'$	$3'$
	$\bar{3}$	$\bar{3}1'$	$32'$
	32	$321'$	$3m'$
	$3m$	$3m1'$	$\bar{3}'m', \bar{3}'m, \bar{3}m'$
	$\bar{3}m$	$\bar{3}m1'$	$6'$
	6	$61'$	$\bar{6}'$
	$\bar{6}$	$\bar{6}1'$	$\bar{6}'m'2, \bar{6}m'2', \bar{6}'m2'$
	$\bar{6}m2$	$\bar{6}m21'$	$6'22', 62'2'$
	622	$6221'$	$\frac{6'}{m}, \frac{6}{m'}, \frac{6'}{m'}$
	$\frac{6}{m}$	$\frac{6}{m}1'$	$6'mm', 6m'm'$
	$6mm$	$6mm1'$	$\frac{6}{m'}\frac{2}{m'}\frac{2}{m'}, \frac{6}{m'}\frac{2'}{m}\frac{2'}{m}, \frac{6'}{m}\frac{2'}{m}\frac{2}{m'}, \frac{6'}{m'}\frac{2}{m}\frac{2'}{m'}, \frac{6}{m}\frac{2'}{m'}\frac{2'}{m'}$
	$\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}1'$	
Кубическая	23	$231'$	$4'32'$
	432	$4321'$	$\frac{2}{m'}\bar{3}'$
	$\frac{2}{m}\bar{3}$	$\frac{2}{m}\bar{3}1'$	$\bar{4}'3m'$
	$\bar{4}3m$	$\bar{4}3m1'$	$\frac{4}{m'}\bar{3}'\frac{2}{m'}, \frac{4'}{m'}\bar{3}'\frac{2'}{m}, \frac{4'}{m}\bar{3}\frac{2'}{m'}$
	$\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$	$\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}1'$	

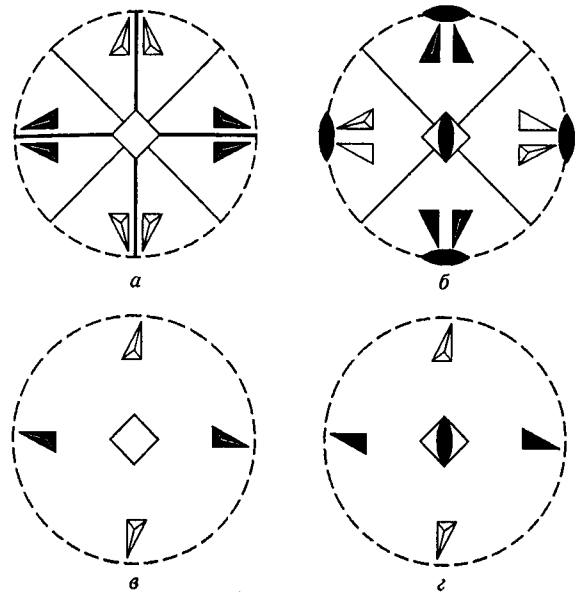


Рис. 2.34. Стереографические проекции элементов симметрии черно-белых точечных групп $4'mm'$ (*а*), $\bar{4}'2m'$ (*б*), $4'$ (*в*) и $\bar{4}'$ (*г*) (цветное изображение этого рисунка см. на форзаце)

Для сравнения запишем групповые множества одноцветной группы $4mm$, черно-белой $4'mm'$ и серой $4mm1'$:

$$4mm = \{e, 4^1, 4^2 = 2^1, 4^3, m_1, m_2, m_3, m_4\}$$
$$4'mm' = \{e, (4')^1, (4')^2 = 2^1, (4')^3, m_1, m'_2, m_3, m'_4\}$$

$$4mm1' = \{e, 4^1, 4^2 = 2^1, 4^3, m_1, m_2, m_3, m_4,$$
$$1', (4')^1, (4')^2, (4')^3, m'_1, m'_2, m'_3, m'_4\}.$$

Сопоставление групповых множеств показывает, что группы $4mm$ и $4'mm'$ изоморфны, а группа $4mm1'$ имеет по отношению к ним удвоенный порядок и содержит группу $4mm$ в качестве подгруппы индекса 2.

В первые годы развития теории антисимметрии обычно подчеркивалось, что негеометрический параметр — заряд или цвет — это совокупность двух противоположных качеств. Однако антисимметрию можно трактовать и как частный случай «многофазной» симметрии, когда негеометрический параметр может принимать произвольное число различных значений. Такие соображения привели в 1954–55 гг. выдающегося советского кристаллографа академика Н.В. Белова к идее многоцветной симметрии.

В качестве примера системы, обладающей многоцветной симметрией, рассмотрим правильный треугольник, разбитый на три симметрично-равные части (рис. 2.35*а*). Очевидно, что эта система инвариантна относительно поворотов вокруг оси 3-го порядка, проходящей через геометрический центр системы. Припишем каждой части треугольника свой цвет, например, красный, синий и зеленый. Обозначим эти цвета числами 1, 2 и 3 соответственно. Каждому цвету или каждому числу можно сопоставить некоторое физическое качество в зависимости от вида решаемой физической задачи.

В простейшем случае, при равенстве числа p различных цветов и порядка циклической группы геометрических преобразований, можно построить циклические цветные группы, каждый элемент которых преобразует точку i-го цвета в точку $(i+k)$-го или $(i+k-p)$-го цвета. Здесь k — общее для данного типа симметрии число. Так, например, для цветного треугольника на рис. 2.35*б*

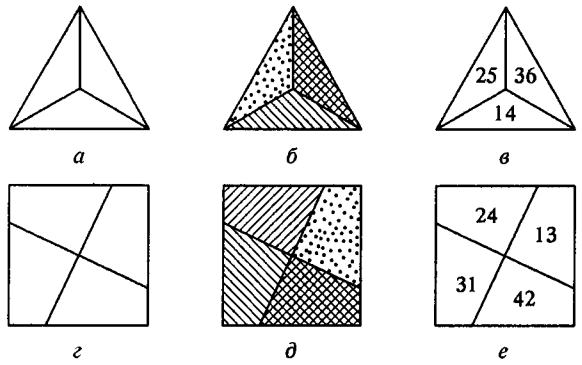


Рис. 2.35. Примеры различной цветной симметрии многоугольников (цветное изображение этого рисунка см. на форзаце)

при вышеуказанной нумерации цветов 1 (зеленый), 2 (синий) и 3 (красный) цветной поворот на 120° преобразует точку с 1-м цветом (зеленым) в точку со 2-м цветом (синим), точку со 2-м — в точку с 3-м (красным) и т. д. циклически. Цветной поворот на 240° преобразует точку с 1-м цветом в точку с 3-м и т. д. Аналогично, квадрат, симметрично равные части которого выкрашены в четыре различных цвета, инвариантен относительно четырехцветной циклической группы с операциями, смысл которых аналогичен вышеописанному (см. рис. 2.35*д*).

Допустим теперь, что число различных цветов p больше, чем порядок n циклической «геометрической» группы. Тогда части многоугольника окрашиваются одновременно в несколько разных цветов в соответствии с соотношением количества симметрично-

равных частей системы и числа цветов. Так, операциям циклической группы 3, 3^2, e ставятся в соответствие следующие перестановки цветов (см. рис. 2.35*в*):

$$3 \Rightarrow \begin{pmatrix} 1\Rightarrow 2 \\ 2\Rightarrow 3 \\ 3\Rightarrow 4 \\ 4\Rightarrow 5 \\ 5\Rightarrow 6 \\ 6\Rightarrow 1 \end{pmatrix} \text{ или } \begin{pmatrix} 1\Rightarrow 5 \\ 2\Rightarrow 6 \\ 3\Rightarrow 1 \\ 4\Rightarrow 2 \\ 5\Rightarrow 3 \\ 6\Rightarrow 4 \end{pmatrix}, \quad 3^2 \Rightarrow \begin{pmatrix} 1\Rightarrow 3 \\ 3\Rightarrow 5 \\ 5\Rightarrow 1 \\ 2\Rightarrow 4 \\ 4\Rightarrow 6 \\ 6\Rightarrow 2 \end{pmatrix} \text{ или } \begin{pmatrix} 1\Rightarrow 6 \\ 2\Rightarrow 1 \\ 3\Rightarrow 2 \\ 4\Rightarrow 3 \\ 5\Rightarrow 4 \\ 6\Rightarrow 5 \end{pmatrix},$$

$$e \Rightarrow \begin{pmatrix} 1\Rightarrow 1 \\ 2\Rightarrow 2 \\ 3\Rightarrow 3 \\ 4\Rightarrow 4 \\ 5\Rightarrow 5 \\ 6\Rightarrow 6 \end{pmatrix} \text{ или } \begin{pmatrix} 1\Rightarrow 4 \\ 2\Rightarrow 5 \\ 3\Rightarrow 6 \\ 4\Rightarrow 1 \\ 5\Rightarrow 2 \\ 6\Rightarrow 3 \end{pmatrix}.$$

Число элементов столбца равно количеству разных цветов. Видно, что имеются два варианта замены цветов при поворотах 3-го порядка (на 120° и −120°).

В математике подобные перестановки обозначают с помощью *подстановок* — последовательностей переставляемых символов, записанных в скобках в таком порядке, что каждый символ переходит в стоящий рядом справа. При этом последний символ переходит в первый. Описанные перестановки цветов можно записать с помощью подстановок в таком виде: $3^1 \Rightarrow (123456)$ или $(153)(264)$, $3^2 \Rightarrow (135)(246)$ или (165432), $e \Rightarrow (1)(2)(3)(4)(5)(6)$ или $(14)(25)(36)$.

Таким образом, мы можем построить циклическую группу 6-го порядка, относительно которой инвариантен треугольник на рис. 2.35*в*. Эта группа будет содержать элементы, каждый из которых является комбинацией операции геометрического поворота и одной из вышеприведенных подстановок чисел. Ее групповое множество может быть записано в виде

$$\{e = (1)(2)(3)(4)(5)(6),\ (123456),\ (135)(246),\ (14)(25)(36),\ (153)(264),\ (165432)\}.$$

Аналогично могут быть построены четырехцветные группы, относительно которых инвариантны квадраты на рис. 2.35*д*, *е*.

Приведенные примеры показывают, что число видов цветной симметрии, которые априорно могут быть построены по приведенной схеме, практически бесконечно. Конкретный вид симметрии и количество цветов определяется конкретной физической задачей, которая при этом рассматривается.

2.14. Предельные группы симметрии (группы Кюри)

Как мы уже видели выше, число точечных групп симметрии, которыми могут описываться конечные физические системы, бесконечно. Среди этого множества групп большое значение, наряду с кристаллографическими, имеют группы, содержащие оси симметрии бесконечного порядка. Такая симметрия характерна для физических полей, тел вращения и некоторых физических свойств кристаллов.

Точечные группы, содержащие оси симметрии бесконечного порядка, называются предельными группами симметрии или группами Кюри.

Группы Кюри могут быть представлены как некоторые обобщения конечных точечных групп при условии, что порядок оси симметрии стремится в пределе к бесконечности. В этом заключается смысл термина *предельные* в их названии. Действительно, рассматривая множество точечных групп C_{nv} при неограниченном увеличении порядка оси n, мы получим предельную группу $C_{\infty v}$, для групп D_n предельной является группа D_∞ и т. д. В этом смысле каждая предельная группа является надгруппой некоторого бесконечного множества точечных групп.

Предельные группы можно обозначать в системе Шенфлиса или международными символами. Всего в трехмерном пространстве существует семь предельных групп. Групповые множества их бесконечны и несчетны. Поэтому вместо перечисления элементов группового множества приходится описывать группы указанием их генераторов. Перечислим все предельные группы и проиллюстрируем их конкретными геометрическими и физическими объектами, которые инвариантны относительно операций этих групп.

1. Группа C_∞ с международным символом ∞ представляет собой циклическую группу с одним элементом симметрии — полярной осью бесконечного порядка и является надгруппой всех точечных групп C_n для $n = 1, 2, \ldots \infty$. Симметрией группы C_∞ обладает конус, вращающийся вокруг своей геометрической оси в определенном направлении (рис. 2.36*а*). Нетрудно увидеть, что этот конус самосовмещается при повороте вокруг оси конуса на любой (в том числе и бесконечно малый) угол; но данная фигура не симметрична относительно отражения в плоскости, проходящей через ось конуса, так как такое отражение будет менять направление вращения.

2. Все точечные группы C_{nv} (при $n = 1, 2, \ldots \infty$) являются подгруппами предельной группы $C_{\infty v}$ (международный символ ∞m). Относительно этой группы симметрии инвариантен неподвижный конус (рис. 2.36*б*), постоянное однородное электрическое поле, электрический диполь (рис. 2.36*в*). Группа не содержит отражения в плоскости, перпендикулярной оси конуса, поэтому поворотная ось

∞-го порядка является полярной. Заметим, что электрический диполь инвариантен также относительно плоскости антисимметрии m', перпендикулярной оси. Следовательно, симметрия электрического диполя описывается также черно-белой группой $\frac{\infty}{m'}m$.

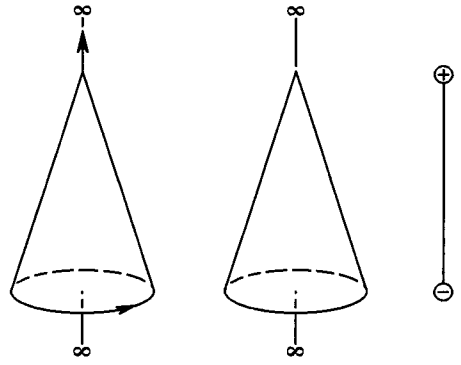


Рис. 2.36. Объекты, обладающие симметрией предельных групп:
Вращающийся конус (*а*) инвариантен относительно предельной группы C_∞; неподвижный конус (*б*) и электрический диполь (*в*) инвариантны относительно предельной группы $C_{\infty v}$

3. Группа $C_{\infty h}$ (международный символ $\frac{\infty}{m}$) является надгруппой конечных точечных групп C_{nh} и S_n ($n = 1, 2, \ldots \infty$). Телом, имеющим симметрию $C_{\infty h}$, является вращающийся цилиндр (рис. 2.37*а*). У этого тела есть плоскость отражения, перпендикулярная оси бесконечного порядка, но отсутствуют зеркальные плоскости, содержащие ось. Ось группы $C_{\infty h}$ — неполярная. В частности, симметрию группы $C_{\infty h}$ имеет однородное магнитное поле, которое характеризуется аксиальным вектором $\mathbf{B}$ — индукцией магнитного поля. Линии магнитной индукции направлены вдоль оси ∞-го порядка.

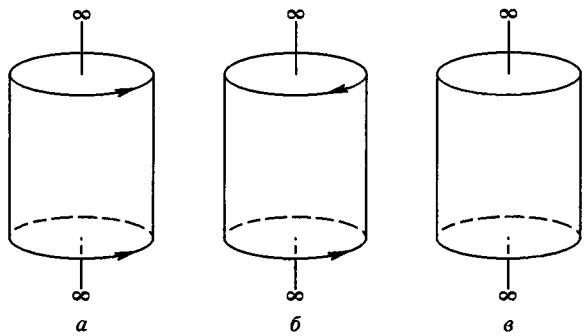


Рис. 2.37. Цилиндры с симметрией предельных групп $C_{\infty h}$ (*а*), D_∞ (*б*), $D_{\infty h}$ (*в*)

4. Группа D_∞ содержит поворотную ось бесконечного порядка и бесконечное число осей 2-го порядка, перпендикулярных оси бесконечного порядка. Ее международный символ $\infty 2$, она является надгруппой всех точечных групп D_n и C_n для $n = 1, 2, \ldots \infty$. Объектом, имеющим симметрию группы D_∞, является круговой цилиндр, у которого основания вращаются в противоположные стороны с одинаковой по величине угловой скоростью (рис. 2.37*б*).

5. Группа $D_{\infty h}$ (международный символ $\frac{\infty}{m}m$) является надгруппой всех точечных групп D_{nh}, D_n, C_n и C_{nv} ($n = 1, 2, \ldots \infty$). Элементами симметрии этой группы, кроме элементов симметрии группы D_∞, являются плоскость симметрии, перпендикулярная оси бесконечного порядка, бесконечное количество плоскостей отражения, содержащих ось бесконечного порядка, центр инверсии. Симметрию предельной группы $D_{\infty h}$ имеет, например, покоящийся цилиндр (рис. 2.37*в*). Группа $D_{\infty h}$ описывает также симметрию однородного поля одноосных механических напряжений.

6. Множество всех поворотов, относительно которых инвариантна сфера, обозначается символом R. Эта группа содержит бесконечное число осей бесконечного порядка. Заметим, элементами симметрии этой группы являются только поворотные оси. Ее международный символ можно записать в виде $\frac{\infty}{\infty}$. Группа R иногда называется *группой вращений*. Она является надгруппой кубических групп T и O, икосаэдрической группы Y, предельных групп C_∞ и D_∞ и, следовательно, всех точечных групп D_n и C_n, где $n = 1, 2, \ldots \infty$.

7. Надгруппой всех точечных групп, в том числе и вышеописанных предельных, является группа R_i, которая содержит все точечные операции в трехмерном пространстве, или, другими словами, все движения, относительно которых инвариантна сфера или однородный шар. Ее международный символ можно записать в виде $\frac{\infty}{\infty}m$. Симметрией группы R_i обладает также множество ортогональных преобразований декартовых координат — т. е. преобразований, при которых реализуется переход от одного ортонормированного базиса к другому. При ортогональных преобразованиях не изменяются длины векторов и углы между ними, поэтому подобные преобразования часто используются в задачах кристаллографии и кристаллофизики. Поэтому предельную группу R_i часто называют *ортогональной группой*. Группа $\frac{\infty}{\infty}m$ описывает также симметрию изотропной среды.

2.15. Суперпозиция групп симметрии. Принцип Кюри

Геометрические и физические системы, как правило, можно представить состоящими из некоторого количества составных частей. При этом система в целом и каждая из ее составных частей в отдельности могут быть инвариантными относительно, вообще говоря, неизоморфных групп симметрии. Одной из важных характеристик подобных систем является соотношение между симметрией всей системы и симметрией ее составных частей. В частности, для физики кристаллов весьма существенно соотношение между симметрией атомной структуры кристалла в целом и симметрией ее частей, например молекул в органических кристаллах. Не менее важной задачей является определение симметрии кристалла, находящегося во внешнем поле с определенной симметрией.

Для иллюстрации возможных соотношений симметрии целого и его частей рассмотрим два примера. На рис. 2.38 показаны две геометрические системы, каждая из которых составлена из правильного треугольника и правильного шестиугольника таким образом, что их центры совпадают.

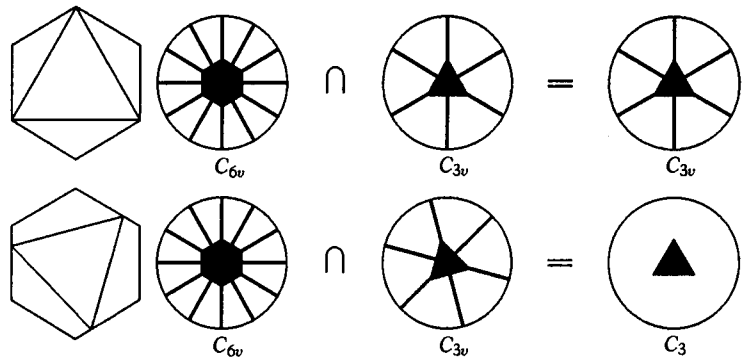


Рис. 2.38. Принцип суперпозиции групп симметрии на примере геометрической системы, состоящей из правильного шестиугольника и треугольника:

На верхнем рисунке элементы симметрии группы треугольника C_{3v} полностью совпадают с соответствующими элементами симметрии группы шестиугольника C_{6v}. В результате составная система имеет симметрию $C_{3v} = C_{6v} \cap C_{3v}$.

На нижнем рисунке шестиугольник и треугольник расположены так, что плоскости симметрии группы треугольника C_{3v} не совпадают с плоскостями симметрии группы шестиугольника C_{6v}. Симметрия составной системы понижается до группы $C_3 = C_{6v} \cap C_{3v}$

При этом группа симметрии составной системы имеет групповое множество, составленное из операций симметрии, относительно которых инвариантны обе составные части одновременно.

Для характеристики симметрии составных систем воспользуемся понятием пересечения групповых множеств. *Пересечением* двух групповых множеств называется совокупность элементов, которые одновременно принадлежат в обоим групповым множествам. Из рис. 2.38 видно, что геометрически совпадающие оси 3-го и 6-го порядков дадут в пересечении ось 3-го порядка. Три из шести плоскостей симметрии шестиугольника совпадают с тремя плоскостями симметрии треугольника, и мы получаем группу симметрии составной фигуры C_{3v}. Существенно, что в зависимости от взаимной ориентации треугольника и шестиугольника плоскости

симметрии треугольника могут не совпадать с плоскостями симметрии шестиугольника. Тогда составная система будет обладать симметрией C_3 (рис. 2.38).

Если наложить эти фигуры таким образом, что центры их не будут совпадать, то при произвольной взаимной ориентации этих фигур пересечением групп симметрии треугольника и шестиугольника может быть, вообще говоря, тривиальная группа C_1.

В данном случае мы имеем процесс образования составной системы из неэквивалентных частей. Процесс понижения симметрии составной системы по отношению к симметрии составных частей называется *диссимметризацией* системы.

Частные случаи диссимметризации, связанные с понижением симметрии кристалла, находящегося во внешних полях, описывает *принцип Кюри.* Кристалл под внешним воздействием изменяет свою точечную симметрию таким образом, что сохраняет лишь операции симметрии, общие с операциями симметрии воздействия. Другими словами, точечная группа симметрии кристалла G в результате наложения возмущения с группой симметрии G^B переходит в группу $G^\wedge$ — общую подгруппу групп симметрии кристалла G и воздействия G^B:

$$G^\wedge = G \cap G^B. \tag{2.75}$$

В качестве примера рассмотрим изменение точечной симметрии кристаллов, помещенных в однородное электрическое поле. Группа симметрии однородного постоянного электрического поля может быть найдена или непосредственно — путем рассмотрения симметрии картины силовых линий в бесконечном плоском конденсаторе, или матричным методом — путем поиска множества матриц, относительно которых инвариантен постоянный вектор напряженности поля $\mathbf{E}$.

Выберем декартову систему координат $X_1X_2X_3$ таким образом, чтобы вектор напряженности электрического поля $\mathbf{E}$ совпадал с осью X_3. Тогда группа симметрии поля (т. е. группа всех движений пространства, при которых вектор напряженности поля останется неизменным) будет изоморфна группе матриц, удовлетворяющих уравнению

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ E \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ E \end{pmatrix}. \tag{2.76}$$

Это уравнение эквивалентно системе уравнений для элементов матрицы

$$a_{13}E = 0, \quad a_{23}E = 0, \quad a_{33}E = E, \tag{2.77}$$

из которой следует, что $a_{13} = a_{23} = 0$ и $a_{33} = 1$. Сумма квадратов элементов одной строки такой матрицы (квадрат модуля

единичного вектора) равна единице, т. е. $a_{31}^2 + a_{32}^2 + a_{33}^2 = 1$. Отсюда следует, что $a_{31} = a_{32} = 0$. Это означает, что однородное электрическое поле инвариантно относительно всех движений пространства, которые описываются матрицами вида

$$g = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & 0 \\ a_{21} & a_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix},$$

где числа a_{11}, a_{12}, a_{21}, a_{22} должны быть такими, чтобы детерминант этих матриц был равен ± 1. Если $\det g = 1$, то полученные матрицы описывают повороты вокруг оси X_3 на всевозможные углы, т. е. их совокупность соответствует оси симметрии бесконечного порядка. При $\det g = -1$ матрицы описывают отражения в бесконечном количестве плоскостей симметрии, проходящих через ось X_3. Таким образом, группа симметрии однородного электрического поля может быть обозначена в системе Шенфлиса как $C_{\infty v}$.

Рассмотрим, например, изменение точечной симметрии D_{2d} кристалла дигидрофосфата калия KH_2PO_4, помещенного в одно-

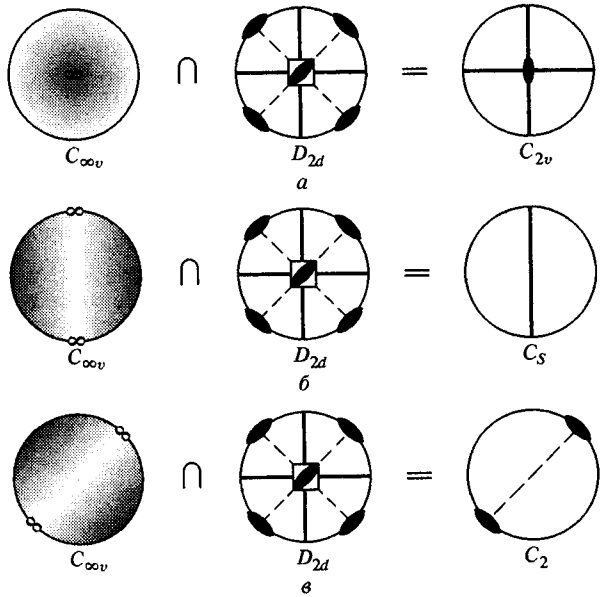


Рис. 2.39. Изменение симметрии кристалла дигидрофосфата калия в однородном электрическом поле:

а — вектор напряженности поля направлен параллельно зеркально-поворотной оси 4-го порядка; *б* — вектор напряженности направлен параллельно плоскости симметрии; *в* — вектор напряженности параллелен оси 2-го порядка.

На стереографических проекциях группы $C_{\infty v}$ ось бесконечного порядка перпендикулярна или параллельна плоскости проекций и изображена значком ∞, а континуум проходящих через нее плоскостей симметрии — заливкой

родное электрическое поле, при различной ориентации вектора напряженности поля **E** по отношению к элементам симметрии кристалла (рис. 2.39).

На рис. 2.39*а* вектор электрического поля **E** направлен параллельно зеркально-поворотной оси 4-го порядка. Из рисунка видно, что в групповых множествах совпадают повороты лишь вокруг оси 2-го порядка и отражения в двух взаимно перпендикулярных плоскостях симметрии, параллельных оси бесконечного порядка. В этом случае пересечение групп дает $C_{\infty v} \cap D_{2d} = C_{2v}$.

На рис. 2.39*б* вектор напряженности поля лежит в плоскости симметрии кристалла. При этом в пересечении групповых множеств останется лишь одна плоскость симметрии, т. е. $C_{\infty v} \cap \cap D_{2d} = C_S$.

Наконец, если электрическое поле сориентировано по отношению к рассматриваемому кристаллу таким образом, что вектор напряженности параллелен оси 2-го порядка (рис. 2.39*в*), то в пересечении групп останется лишь ось 2-го порядка: $C_{\infty v} \cap D_{2d} = C_2$.

Очевидно, что при произвольной ориентации вектора электрического поля относительно элементов симметрии кристалла в пересечении групповых множеств может остаться лишь единичный элемент. Таким образом, внешнее электрическое поле может понизить тетрагональную симметрию кристалла до триклинной.

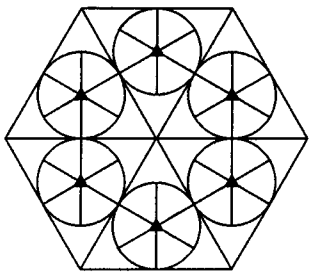


Рис. 2.40. Правильный шестиугольник как суперпозиция шести правильных треугольников:

Внутри каждого треугольника показаны стереографические проекции группы симметрии треугольника C_{3v}

При образовании физических и геометрических систем из эквивалентных частей может наблюдаться процесс *симметризации* системы, при котором симметрия системы выше симметрии ее частей. На рис. 2.40 приведен пример того, как правильный шестиугольник составляется из шести правильных (равносторонних) треугольников. Собственная симметрия треугольников — C_{3v}, а собственная симметрия составленного из них шестиугольника — C_{6v}. Из рис. 2.40 видно, что симметрия системы не совпадает с пересечением групп собственной симметрии составных частей C_{3v}. Заметим также, что симметрия системы не описывается и объединением групп, т. е. всей совокупностью операций симметрии составных частей системы.

С аналогичным явлением симметризации мы непосредственно сталкиваемся в кристаллическом пространстве, когда из элементарных ячеек, обладающих точечной симметрией, составляется бесконечная кристаллическая структура, обладающая, например, трансляционной инвариантностью.

Процедура получения группы симметрии составной системы из групп симметрии составных частей базируется на методах теории групп и достаточно сложна. Подробное ее описание приводится, например, в книге А.В. Шубникова и В.А. Копцика «Симметрия в науке и искусстве».

Глава 3
ОРБИТЫ ТОЧЕЧНЫХ ГРУПП

3.1. Орбиты кристаллографических групп

Группы, которые описывают симметрию твердых тел, представляют собой конкретные реализации абстрактных математических групп. Каждая конкретная реализация абстрактной группы определяется физической или геометрической системой, симметрию которой описывает. Эта система является множеством некоторых физических или геометрических объектов. Можно считать, что группа симметрии как набор симметрических операций по определенным правилам выделяет из этого множества некоторое подмножество симметрично равных элементов. Таким образом, с одной стороны, группа симметрии определяет симметрические свойства описываемых ею симметричных систем, а с другой, свойства описываемого множества в свою очередь определяют вид конкретной реализации абстрактной группы.

Для описания и анализа групп симметрии в связи со свойствами множеств, симметрию которых они описывают, необходимо воспользоваться понятиями действия группы на множестве и орбиты группы. Пусть задано некоторое множество A однотипных (т. е. принципиально совмещаемых друг с другом) объектов. Предположим, что существует группа Q (охватывающая группа), включающая в себя все возможные преобразования, относительно которых может быть инвариантно множество A или любые его подмножества. Пусть для каждого элемента α_i множества A существует подгруппа $P^i \subset Q$ преобразований элемента α_i в себя. Группы P^i будем называть группами собственной симметрии элементов множества A.

Выберем одну из подгрупп Q — группу G. Будем считать, что группа G действует на множестве A, если для каждых элементов $\alpha \in A$, $g \in G$ в множестве A определен элемент $g\alpha \in A$, причем

$$g_2(g_1\alpha) = (g_2 * g_1)\alpha \tag{3.1}$$

и

$$e\alpha = \alpha$$

для всех $\alpha \in A$, $g_1, g_2 \in G$; здесь e — единичный элемент группы G. Множество $G\alpha = \{g\alpha \,|\, g \in G\}$ называется орбитой элемента α относительно группы G.

Если множество $G\alpha$ конечно, то число его элементов называется длиной орбиты. Для бесконечных множеств следует говорить о мощности орбиты. Очевидно, что орбиты двух элементов из A либо совпадают, либо не пересекаются, так что множество A с помощью группы G разбивается на непересекающиеся орбиты.

Если рассматривать действие на множестве A группы P, не изоморфной G, то орбита $P\alpha$ элемента α в общем случае не будет совпадать с орбитой $G\alpha$. Поэтому мы будем говорить об орбите элемента α относительно конкретной группы G. Описывая множество орбит разных элементов из множества A, можно говорить об орбитах группы G на множестве A.

Кристаллографические группы симметрии действуют на множествах точек кристаллического пространства, плоскостей, прямых и т. д. При этом они выделяют орбиты, которые называются правильными системами точек, простыми формами и др. Если группа действует на множестве геометрических объектов, то эти объекты (а значит, и их орбиты) можно классифицировать на основе их положения относительно элементов симметрии в кристаллическом пространстве.

Примером орбит могут служить симметрично-эквивалентные атомы в симметричных молекулах. Так, молекула бензола инвариантна относительно точечной группы D_{6h} и может быть описана как совокупность двух орбит этой точечной группы (рис. 3.1). Одна

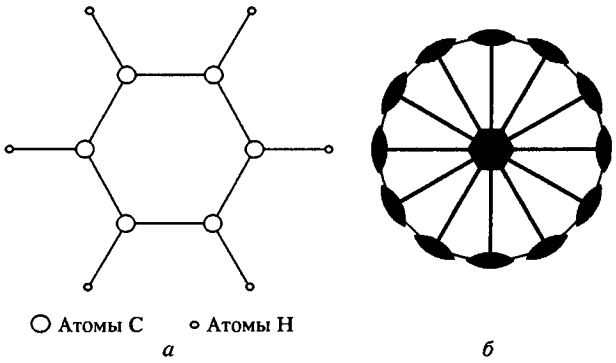


Рис. 3.1. Молекула бензола C_6H_6 (*а*) и стереографическая проекция ее элементов симметрии (*б*)

орбита состоит из атомов углерода, вторая — из атомов водорода. Атомы углерода, как и атомы водорода, преобразуются друг в друга операциями поворота вокруг оси 6-го порядка, а также отражениями в плоскостях симметрии и поворотами вокруг осей 2-го по-

рядка. При этом каждая плоскость симметрии, проходящая через атом (как лежащая в плоскости рисунка, так и перпендикулярная ему), отображает этот атом в себя. Тем же самым свойством отображения в себя обладают оси 2-го порядка, проходящие через атомы.

Еще одним примером орбит точечных групп являются симметричные многогранники. При этом точечная группа симметрии действует на одном или нескольких множествах граней, и многогранник представляет собой совокупность одной или нескольких орбит точечной группы. Если точечная группа является кристаллографической, то такой многогранник может моделировать внешнюю огранку некоторого кристалла.

Из определения орбиты следует, что длина орбиты не может быть больше порядка группы. Однако в общем случае длина орбиты может быть меньше порядка группы. Такое уменьшение длины орбиты связано со специальными случаями взаимного расположения элементов орбит и элементов симметрии. Это говорит о том, что для каждого элемента орбиты существует некоторое множество элементов группы G (помимо единичного), которые отображают этот элемент в себя. Так, если в качестве исходной грани простой формы взять плоскость, перпендикулярную одному из элементов симметрии (например, оси симметрии или плоскости отражения), то часть преобразований симметрии группы будет преобразовывать данную грань в себя. Это означает, что число граней такого многогранника (число элементов такой орбиты) будет меньше порядка группы. Иными словами, для каждого элемента α_i множества A в группе G можно выделить подгруппу R_G^i, в которой все операторы преобразуют элемент α_i в себя, т. е. $R_G^i\alpha_i = \alpha_i$. В общем случае можно считать, что для каждого элемента любой орбиты существует подгруппа R_G^i, которая может быть как тривиальной подгруппой, так и содержать операции помимо тождественной. Подгруппа R_G^i называется *стабилизатором*, отвечающим элементу α_i. Длина орбиты всегда равна индексу стабилизатора в группе G.

Наличие нетривиального стабилизатора предполагает, что сами элементы орбиты являются инвариантными относительно всех операций симметрии группы стабилизатора. Это может быть лишь в том случае, если сами элементы орбиты обладают некоторой нетривиальной собственной симметрией. При этом группы стабилизаторов R_G^i элементов орбиты должны быть подгруппами P^i.

Часто встречается ситуация, когда симметрия многогранника или правильной системы точек, которые получили как орбиту группы G, описывается некоторой надгруппой $T \supset G$. Это явление повышения симметрии орбит может иметь место для различных групп G и различных множеств A.

Можно ввести следующую классификацию орбит групп симметрии на множествах геометрических объектов. Для теоретико-групповой классификации орбит групп мы должны, кроме группы G, с помощью которой данная орбита была получена, и групп стабилизаторов R_G^i элементов орбиты, указывать также и группу T — максимальную надгруппу G, относительно которой инвариантна данная орбита. Напомним, что группа T, так же как и группа G, является подгруппой охватывающей группы Q. Таким образом, в основу классификации орбит, в частности, простых форм, должна быть положена некоторая конструкция, которая включает в себя группы G, R_G^i и T. Все орбиты, для которых группа полной симметрии T является нетривиальной надгруппой G, будем называть *нехарактеристическими* орбитами. Если группа T совпадает с G, то такие орбиты будем называть характеристическими.

Если каждому элементу орбиты соответствует тривиальный стабилизатор (т. е. группа, состоящая лишь из единичного элемента), то такую орбиту назовем *общей*. Для общих орбит конечных групп длина орбиты равна порядку группы. В зависимости от группы T общая орбита может быть характеристической и нехарактеристической.

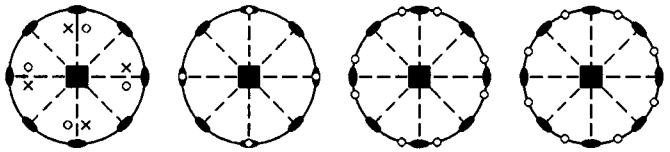
Если каждому элементу орбиты соответствует нетривиальный стабилизатор (т. е. группа G содержит нетривиальные подгруппы, преобразующие каждый элемент орбиты в себя), то такую орбиту будем называть *частной*. Для частных орбит конечных групп длина частной орбиты меньше порядка группы. Как и для общих орбит, частная орбита может быть характеристической и нехарактеристичекой (группа T является нетривиальной надгруппой G). Для орбит точечных групп число элементов общей орбиты равно порядку группы G, для частных орбит число элементов орбиты меньше порядка группы G.

Все точки одной правильной системы точечной группы обладают тем свойством, что они располагаются на одинаковом расстоянии от точки, в которой пересекаются все элементы симметрии группы. Это непосредственно вытекает из того, что операции симметрии являются изометрическими операциями, не изменяющими расстояния между любыми двумя точками пространства. Следовательно, все точки одной правильной системы точечной группы располагаются на сфере, радиус которой является характерной величиной для данной правильной системы. Эти точки можно изображать на сферической поверхности, однако удобнее от сферической проекции перейти к стереографической, проецируя каждую точку на сфере по правилу построения стереографической проекции.

В качестве примера рассмотрим три типа орбит (правильных систем точек) группы D_4. На рис. 3.2*а* приведена стереографиче-

ская проекция элементов симметрии группы D_4 и общая характеристическая правильная система точек этой группы.

На рис. 3.2*б* приведена частная нехарактеристическая правильная система точек группы D_4. Все точки этой орбиты лежат на осях 2-го порядка. Действительно, каждая такая точка преобразуется в себя операцией поворота вокруг оси 2-го порядка. В этом случае подгруппы C_2 являются нетривиальными стабилизаторами для этой системы точек. Кроме того, вся данная правильная система точек инвариантна также относительно отражений, во-первых, в плоскости симметрии, перпендикулярной оси 4-го порядка, во-вторых, в плоскостях симметрии, проходящих через пары противоположных точек, и, в-третьих, в аналогичных плоскостях, проходящих по диагонали между соседними точками. Таким образом, правильная система точек, приведенная на рис. 3.2*б*, инвариантна также относительно точечной группы D_{4h} и является ее частной орбитой. Симметрия этой орбиты оказалась выше симметрии группы преобразований D_4, породившей эту правильную систему точек.



а *б* *в* *г*

Рис. 3.2. Общая (*а*), частная нехарактеристическая (*б*) и две нехарактеристические (*в*) и (*г*) правильные системы точек группы D_4

На рис. 3.2*в* приведен пример общей нехарактеристической правильной системы точек группы D_4. Все точки этой системы лежат в плоскости осей симметрии 2-го порядка группы. Непосредственно из чертежа видно, что правильная система точек не является частной, так как ни одна точка не лежит на элементе симметрии. Следовательно, ни одна точка не преобразуется в себя какой-либо нетривиальной операцией симметрии группы D_4. С другой стороны, вся орбита инвариантна относительно всех тех же плоскостей симметрии, что и правильная система точек, изображенная на рис. 3.2*б*. Таким образом, симметрия этой орбиты тоже D_{4h}.

Далее, из рис. 3.2*г* видно, что, если точки правильной системы расположить таким образом, что их стереографические проекции будут располагаться точно между стереографическими проекциями осей 2-го порядка, то такая правильная система точек образует правильный восьмиугольник, т. е. будет инвариантна также относительно оси 8-го порядка. Эта правильная система точек представляет собой еще одну общую нехарактеристическую орбиту

точечной группы D_4. Ее собственная симметрия — некристаллографическая точечная группа D_{8h}.

Непосредственно из определения (а также из приведенного примера) следует, что частными орбитами являются множества, состоящие из элементов с некоторой собственной симметрией. Наличие нетривиального стабилизатора предполагает, что каждый элемент орбиты инвариантен относительно всех операций симметрии этого стабилизатора. В предыдущем примере, рассматривая действие группы D_4 на множестве неточечных геометрических объектов, можно убедиться, что если элементы частной орбиты располагаются на осях 2-го порядка, то они должны быть инвариантны относительно операций групп C_2. Каждая нехарактеристическая орбита является некоторой частной орбитой надгруппы $T \supset G$, т. е. ее элементы должны также обладать некоторой собственной симметрией. Если же группа G действует на множестве абсолютно асимметричных элементов, то возможны лишь общие орбиты.

Итак, любую симметричную геометрическую или физическую систему можно представить в виде орбиты или совокупности орбит некоторой группы симметрии, т. е. в виде совокупности множеств симметрично равных между собой объектов.

Пусть точечная группа симметрии конечной физической системы содержит лишь операции первого рода, т. е. только повороты вокруг осей симметрии, и не содержит отражений, инверсии, инверсионных и зеркальных поворотов. В этом случае среди элементов орбиты нет зеркально равных элементов. Частным случаем таких систем являются полностью асимметричные объекты с точечной симметрией C_1. Если же точечная группа содержит операции второго рода, например, отражение в плоскости симметрии, то физическая система состоит из некоторого числа зеркально равных частей.

Два зеркально равных друг другу объекта, каждый из которых инвариантен относительно группы симметрии, содержащей лишь операции первого рода, называются энантиоморфными. Один из этих объектов условно называется правым, другой — левым.

Пусть группа, состоящая только из операций первого рода, действует на множестве асимметричных объектов или объектов, собственная симметрия которых содержит лишь операции первого рода (повороты). Тогда любая орбита такой группы состоит только из правых или только из левых элементов. Если же в составе группы имеются и операции второго рода, то каждая орбита такой группы состоит из правых и левых элементов. При этом операции первого рода преобразуют друг в друга лишь правые (или левые) объекты, а операции второго рода связывают правые объекты с левыми. Различие правых и левых систем мы рассмотрим в насто-

ящей главе на примере кристаллических многогранников, группы симметрии которых содержат лишь операции первого рода.

3.2. Описание множества неподвижных точек кристаллического пространства, отвечающих элементам симметрии

В гл. 2 мы описали элемент симметрии, отвечающий некоторой конечной циклической группе, как некий геометрический образ, относительно которого производятся изометрические преобразования, входящие в групповое множество данной группы. Каждому элементу симметрии мы поставили в соответствие некоторое множество точек кристаллического пространства, которые остаются неподвижными относительно всех преобразований циклической группы. Понятие орбит точечных групп позволяет найти это множество неподвижных точек для любого элемента симметрии этих групп.

Пусть $G = \{e, g_1, g_2, \ldots, g_n\}$ — циклическая группа n-го порядка, не имеющая нетривиальных подгрупп. Точки, неподвижные относительно преобразований данной группы, можно описать как частные правильные системы, стабилизатор которой совпадает с группой G. Нетрудно убедиться, что если элемент g преобразует точку в себя, то и все элементы циклической группы с генератором g также преобразуют эту точку в себя. Если группа G имеет нетривиальную подгруппу R, то для этой подгруппы также можно построить частную правильную систему точек со стабилизатором R. Таким образом, если циклическая группа в свою очередь содержит нетривиальные подгруппы, то отвечающий ей элемент симметрии мы будем характеризовать совокупностью множеств неподвижных точек, отвечающих каждой из подгрупп.

Геометрическое место точек, неподвижных относительно преобразования g, может быть найдено следующим образом. Выберем кристаллографическую систему координат и запишем в этой системе матрицу преобразования g. Множество радиус-векторов $\mathbf{r}$ неподвижных точек найдется из уравнения

$$g^*\mathbf{r} = \mathbf{r}, \tag{3.2}$$

где g^* — матрица, полученная транспонированием матрицы g (см. § 1.8, 2.4).

Это множество неподвижных точек будет характерным и для всей циклической группы, порожденной элементом g.

Перебирая все циклические подгруппы группы G, мы найдем совокупность многообразий (прямых, плоскостей и точек), которые и соответствуют элементу симметрии данной циклической группы G.

Если циклической группе G и всем ее подгруппам отвечает одно и то же множество неподвижных точек, удовлетворяющее уравнению (3.2), то такой элемент симметрии назовем *простым*. Например, поворотные оси симметрии — простые элементы симметрии. Если разным циклическим подгруппам группы G соответствуют разные множества точек, удовлетворяющие (3.2), то такой элемент симметрии будем называть *составным*. Составной элемент симметрии будет состоять, например, из прямой и плоскости или из прямой и точки.

Для группы C_2 уравнение (3.2) в матричном виде запишется в виде

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} * \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}.$$

Данное матричное уравнение эквивалентно системе трех уравнений относительно неизвестных x, y, z. Ее решениями являются точки с координатами $(0, 0, z)$, т. е. множество всех точек, лежащих на прямой линии (на оси Z).

Аналогичным путем можно получить уже хорошо известный нам результат, заключающийся в том, что всем циклическим группам, порожденным поворотом на некоторый угол, соответствует в качестве элемента симметрии ось (прямая линия). Если генератором циклической группы является отражение, то элементом симметрии будет плоскость. Для операции инверсии элемент симметрии — точка, называемая центром инверсии.

Рассмотрим циклические группы, порожденные зеркальными поворотами, т. е. группы S_n. Элементы симметрии групп $S_1 = C_S$ и $S_2 = C_i$ только что были указаны. Группа S_3 6-го порядка с групповым множеством $\{e, \overset{\circ}{3}{}^1, \overset{\circ}{3}{}^2 = 3^{-1}, \overset{\circ}{3}{}^3 = m, \overset{\circ}{3}{}^4 = 3^1, \overset{\circ}{3}{}^5\}$ содержит в качестве подгрупп группу $C_3 = \{e, 3^1, 3^2\}$ и группу $C_S = \{e, m\}$. Выберем систему координат, в которой ось Z совмещена с осью 3-го порядка, и запишем уравнение (3.2) для операции зеркального поворота $\overset{\circ}{3}$, используя соответствующую матрицу (2.25), предварительно транспонировав ее:

$$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} * \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}.$$

Легко проверить, что решением данного матричного уравнения является только точка, совмещенная с началом координат: $x = 0$, $y = 0$, $z = 0$. Аналогичный результат получим, если запишем и решим матричное уравнение для операции $\overset{\circ}{3}{}^5$. Для циклических подгрупп C_3 и C_S решениями матричных уравнений вида (3.2)

будут соответственно прямая, параллельная оси Z, и плоскость, перпендикулярная этой оси. Таким образом, составным элементом симметрии, отвечающим циклической группе, порожденной зеркальным поворотом на 120°, будет прямая, перпендикулярная ей плоскость и точка пересечения оси и плоскости (т. е. зеркально-поворотная ось 3-го порядка).

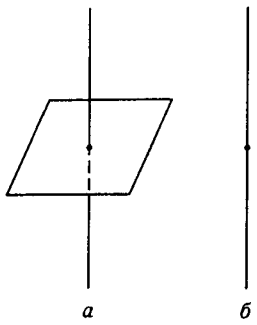


Рис. 3.3. Элементы симметрии для циклических групп, порожденных зеркальными поворотами 3-го порядка (*а*); 4-го и 6-го порядков (*б*)

Для зеркального поворота на 90° аналогично можно получить, что элементом симметрии (зеркально-поворотной осью 4-го порядка) является совокупность прямой и точки, лежащей на прямой. И, наконец, для зеркального поворота на 60° элементом симметрии будет также прямая и точка (рис. 3.3).

Поскольку каждая циклическая группа, порожденная инверсионным поворотом, совпадает с одной из циклических групп, порожденных зеркальными поворотами, то элементы симметрии для них совпадают с уже перечисленными.

Данный подход и метод определения элементов симметрии конечных циклических групп удобно использовать для анализа пространственных групп симметрии, что и будет показано в гл. 4.

3.3. Кристаллические многогранники. Закон рациональных отношений

В качестве важного примера орбит точечных групп симметрии кристаллов рассмотрим кристаллические многогранники. Кристаллы в природе чаще всего растут в виде многогранников с плоскими гранями. Это обстоятельство отражает основные свойства и особенности атомного строения кристалла, прежде всего решетчатый (трансляционный) характер его атомного строения и симметрию кристаллического пространства. В данном параграфе мы рассмотрим одно из следствий решетчатого строения кристалла — закон рациональных отношений.

Рассмотрим две взаимно непараллельные грани кристалла ABC и HKL (рис. 3.4). Закон рациональных отношений говорит о том, что отрезки, которые отсекают две грани кристаллического многогранника на трех любых его ребрах, относятся между собой как целые числа:

$$\frac{OH}{OA} : \frac{OK}{OB} : \frac{OL}{OC} = p : q : r,$$

где p, q, r — взаимно простые числа. Этот закон был открыт эмпирически в 1774 г. французским исследователем Гаюи и является важнейшим законом, описывающим огранку кристаллических многогранников. Сейчас мы покажем, что этот закон является простым следствием решетчатого строения кристалла.

Ребра кристаллического многогранника параллельны узловым рядам, а все грани параллельны некоторым узловым плоскостям. Выберем оси координат X, Y, Z вдоль любых трех ребер кристаллического многогранника (рис. 3.4). Возьмем некоторую произвольную грань ABC кристалла и назовем ее *единичной*. Отрезки OA, OB и OC, которые единичная грань отсекает по осям координат, назовем *единичными отрезками*. Обозначим буквами a, b, c длины отрезков OA, OB, OC соответственно. Величины a, b, c мы будем использовать в качестве единиц измерения других отрезков, которые отсекают другие грани на осях координат, т. е. примем их за модули базисных векторов координатной системы. Будем считать, что единичная грань не параллельна ни одной оси координат.

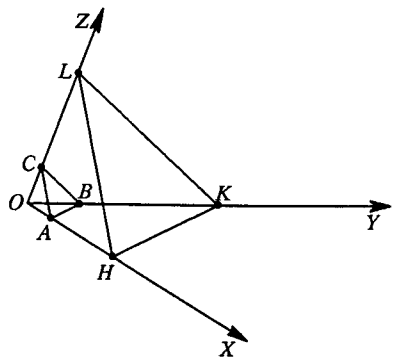


Рис. 3.4. Закон рациональных отношений

Рассмотрим произвольную грань HKL. Она отсекает по координатным осям отрезки OH, OK и OL. Поскольку обе грани совпадают с некоторыми узловыми плоскостями в кристаллическом пространстве, а координатные оси с узловыми рядами, то согласно Первой основной теореме решетчатой кристаллографии (см. теорему 1.2, § 1.4) имеем пропорции:

$$\frac{1}{a} : \frac{1}{b} : \frac{1}{c} = h_0 : k_0 : l_0, \tag{3.3}$$

$$\frac{1}{OH} : \frac{1}{OK} : \frac{1}{OL} = h : k : l, \tag{3.4}$$

где h_0, k_0, l_0 и h, k, l — индексы узловых плоскостей, параллельных соответствующим граням, т. е. целые числа.

Разделив равенства (3.4) на (3.3), получим

$$\frac{a}{OH} : \frac{b}{OK} : \frac{c}{OL} = \frac{h}{h_0} : \frac{k}{k_0} : \frac{l}{l_0}. \tag{3.5}$$

Полученное выражение для граней кристаллического многогранника и выражает закон рациональных отношений. Целые числа h, k, l, обратные отрезкам, отсекаемым гранью на координатных осях, были введены в 1838 г. кембриджским профессором

Миллером и называются обычно *индексами Миллера* грани (см. § 1.3).

Индексы Миллера (или просто индексы грани) обычно записываются в круглых скобках (hkl). Если индексами одной грани характеризуется семейство симметрично эквивалентных граней (т. е. множество граней, связанных всеми преобразованиями симметрии точечной группы), то индексы обычно записываются в фигурных скобках $\{hkl\}$.

Как видно из определения, индексы могут быть как положительными, так и отрицательными. Последнее соответствует случаю, когда отрезок, отсекаемый гранью на координатной оси, лежит в области отрицательных значений соответствующей координаты. Отрицательные индексы записывают, ставя над соответствующим числовым значением черту, например, $(\bar{1}01)$.

При описании кристаллических многогранников, принадлежащих гексагональной сингонии, для характеристики граней часто пользуются четырьмя индексами вместо трех. Пусть мы работаем в кристаллографической гексагональной системе координат, и в этой системе задана некоторая грань индексами (hkl). Предположим для примера, что многогранник имеет симметрию C_3. Необходимо найти индексы двух граней, полученных из исходной поворотами вокруг оси 3-го порядка, т. е. найти индексы всех граней — элементов орбиты группы C_3.

Эту задачу, естественно, можно решить аналитически с использованием матричного метода, описанного выше. Однако эту

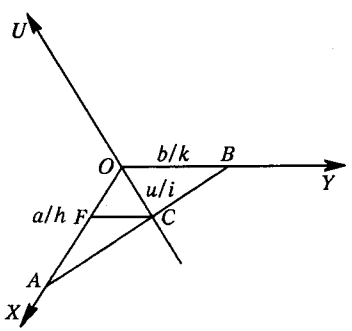


Рис. 3.5. Определение четвертого индекса граней гексагональных кристаллов:

Координатные оси X, Y, U расположены в плоскости чертежа, углы между ними равны 120°. Координатная ось Z перпендикулярна плоскости чертежа

процедуру можно значительно упростить, вводя дополнительную, четвертую ось координат U с единичным отрезком u, как это показано на рис. 3.5.

При введении четвертой координатной оси для характеристики граней вводится четвертый индекс, который обычно обозначается буквой i и пишется на третьем месте в наборе индексов грани, — $(hkil)$.

В соответствии с обычными правилами получения индексов грани зафиксируем точки A, B, C ее пересечения с координатными осями. Тогда индекс i будет обратно пропорционален отрезку OC, который грань отсекает на четвертой оси U.

Из точки C проведем отрезок CF, параллельный оси Y. Треугольник OFC равносторонний, так как все его углы равны 60°. Треугольники AOB и AFC подобны, из чего следует пропорция

$$\frac{OA}{AF} = \frac{OB}{FC}. \tag{3.6}$$

Из (3.5) следует, что $OA = a/h$, $OB = b/k$, $OC = u/i$. Учитывая, что $AF = OA - OF$ и $FC = OC = OF$, выразим члены пропорции через индексы и модули базисных векторов. Пропорцию (3.6) представим в виде

$$\frac{a}{h} : \left(\frac{a}{h} - \frac{u}{i}\right) = \frac{b}{k} : \frac{u}{i}.$$

В результате преобразований получаем:

$$\frac{u}{i} = \frac{(a/h) * (b/k)}{a/h + b/k} = \frac{ab}{ak + bh}.$$

Учтем теперь, что в гексагональной системе координат для модулей базисных векторов справедливы равенства: $a = b = u$. Тогда последнее уравнение упростится:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{h + k}. \tag{3.7}$$

Теперь примем во внимание, что отрезок, отсекаемый плоскостью AB по оси U, лежит в области отрицательных значений координат u, поэтому окончательно получаем связь индексов:

$$i = -(h + k). \tag{3.8}$$

Ось 3-го порядка, поворачивая все пространство на 120°, циклически переставляет оси X, U, Y, поэтому индексы граней, полученных из исходной грани с индексами $(hkil)$, получаются циклической перестановкой индексов hki, т. е.

$$(h, k, i, l) \Rightarrow (k, i, h, l) \Rightarrow (i, h, k, l). \tag{3.9}$$

Учитывая соотношение (3.8) между индексом i и индексами h и k, можно легко переходить к обычной трехиндексной схеме обозначения симметрично связанных граней, отбрасывая в (3.9) третий по порядку индекс:

$$(h, k, l) \Rightarrow (k, -h - k, l) \Rightarrow (-h - k, h, l).$$

3.4. Простые формы некубических кристаллов

В равновесном виде кристаллы обычно образуются в форме симметричных многогранников, что является отражением их внутреннего решетчатого атомного строения и симметрии. Симметричные многогранники могут быть описаны как результат действия точечной группы симметрии на множество гладких плоскостей, т. е. в виде орбит и совокупностей орбит кристаллографических точечных групп.

Пусть точечная группа G действует на множестве всевозможных бесконечных гладких плоскостей A. Выберем из множества A произвольную плоскость и размножим ее всеми операциями симметрии группы G, т. е. построим орбиту группы G. Получившееся конечное подмножество плоскостей ограничит некоторый объем пространства V (конечный или бесконечный). Части плоскостей, ограничивающие объем V, образуют симметричный многогранник, который называется *простой формой*.

Таким образом, простая форма — это многогранник, у которого все грани могут быть получены из одной всеми преобразованиями симметрии некоторой точечной группы G. Если объем пространства, ограниченный простой формой конечен, то такую простую форму называют *закрытой*. Бесконечность объема простой формы означает, что ее грани представляют собой бесконечные плоскости или полуплоскости, бесконечные полосы или секторы. Такие простые формы называются *открытыми*.

Пусть теперь мы выбираем в качестве исходных две плоскости, принадлежащие множеству A, но не связанные друг с другом каким-либо преобразованием симметрии. Тогда, выполнив описанные выше построения для каждой из плоскостей, мы получим, что многогранник, ограничивающий объем V, состоит из двух множеств взаимно симметричных граней. Такой многогранник называется *комбинацией двух простых форм*. Задавая в качестве исходных несколько плоскостей, не связанных симметрическими преобразованиями, будем получать *комбинации произвольного числа простых форм*. Реальные кристаллические многогранники, встречающиеся в природе, представляют собой, как правило, комбинации нескольких простых форм.

В кристаллографии принято классифицировать простые формы по расположению их граней по отношению к элементам симметрии точечной группы. Если грани простой формы параллельны или перпендикулярны каким-либо элементам симметрии группы G, то такую простую форму обычно называют *частной*. Для некоторых точечных групп частной простой формой считается многогранник, грани которого равнонаклонены к элементам симметрии группы. Все такие случаи будут перечислены ниже. Все иные простые формы называются *общими*.

Заметим, что традиционно принятая классификация простых форм несколько отличается от классификации орбит точечных групп. Так, параллельное или равнонаклонное расположение граней простой формы по отношению к элементам симметрии хотя и дает частную простую форму, но не всегда соответствует частной орбите точечной группы и часто дает нехарактеристическую орбиту. Частные простые формы соответствуют частным орбитам лишь в том случае, если грани располагаются перпендикулярно каким-либо элементам симметрии точечной группы. При этом каждая грань должна иметь некоторую «минимальную» собственную симметрию (группу стабилизатора), при которой реализуется данная простая форма. Такую «минимальную» собственную симметрию грани мы и будем указывать в дальнейшем для частных простых форм.

Важнейшей характеристикой кристаллического многогранника являются углы между его гранями. Для наглядного представления кристаллических многогранников удобно изображать не сами грани, а нормали к ним, пересекающиеся в центре кристаллического комплекса. Для этого удобно использовать стереографическую проекцию нормалей (гномостереографическую проекцию) (см. § 1.10).

Зная групповые множества всех 32 точечных кристаллографических групп, можно перечислить все топологически различные и симметрично различные простые формы и, в принципе, их всевозможные комбинации. Метод такого перечисления довольно прост — для каждой точечной группы мы выбираем исходные грани общим образом, а также параллельно и перпендикулярно элементам симметрии группы.

Для каждой сингонии будем использовать кристаллографическую систему координат. Положение исходной грани обозначается ее индексами Миллера (см. § 3.3). Совокупность всех граней определенной простой формы (орбиты) мы будем обозначать индексами одной (исходной) грани, заключенными в фигурные скобки.

Названия простых форм образованы путем сочетания греческих слов или их частей, обозначающих число граней и терминов, описывающих геометрические объекты. Приведем список греческих слов, которые наиболее часто используются при образовании названий простых форм кристаллов:

μονο	моно	один, одна
δι	ди	дважды
τρι	три	три, трижды
τετρα	тетра	четыре, четырежды
πεντα	пента	пять, пятью
εξα	гекса	шесть, шестью

οκτα	окта	восемь, восемью
δεκα	дека	десять
δωδεκα	додека	двенадцать
εδρα	эдра	грань
γωνια	гониа	угол
πιναξ	пинас	доска

Рассмотрим вначале циклические точечные группы C_n. В этих группах исходную грань можно задавать тремя существенно различными способами: произвольно, параллельно и перпендикулярно по отношению к единственной оси симметрии. При произвольном расположении исходной плоскости под произвольным углом к элементам симметрии и, следовательно, к координатным осям, ее индексы могут быть заданы тремя произвольными взаимно простыми целыми числами h, k, l. При этом бесконечные плоскости размножатся всеми операциями симметрии группы в n бесконечных плоскостей. Эти плоскости вырежут в пространстве некоторый бесконечный объем, который ограничен симметричным многогранником — общей простой формой. В общем случае такие многогранники называются *n-гональными пирамидами*. Будем говорить о *дигональных*, *тригональных*, *тетрагональных* и *гексагональных пирамидах* в соответствии с числом $n = 2, 3, 4, 6$ — порядком оси симметрии данной группы.

Если исходная грань параллельна оси симметрии, т. е. оси Z кристаллографической системы координат, то она имеет индексы $(hk0)$. Тогда всеми операциями симметрии группы C_n исходная плоскость размножится в n бесконечных плоскостей, параллельных оси симметрии. Эти плоскости вырежут в пространстве бесконечный объем, ограниченный симметричным многогранником — частной простой формой. Эти простые формы называются *n-гональными призмами*. И, наконец, если исходная плоскость перпендикулярна оси симметрии и, следовательно, имеет индексы (001), то всеми операциями симметрии группы C_n она будет самосовмещаться. Будем считать, что одна бесконечная плоскость также представляет собой частную простую форму, которая получила название *моноэдр*.

Перечислим и проиллюстрируем конкретные простые формы в группах C_n.

В группе C_1 отсутствуют все операции симметрии, кроме тривиальной. Поэтому любая исходная плоскость остается единственной, т. е. представляет собой моноэдр с индексами $\{hkl\}$ — общую простую форму кристаллов этой симметрии. Многогранник, в котором кристаллизуется кристалл такой симметрии, состоит только из одних моноэдров вне зависимости от форм граней и их взаимного расположения. Примером такого кристалла может служить серноватисто-кислый кальций $CaS_2O_3 \cdot 6H_2O$ (рис. 3.6).

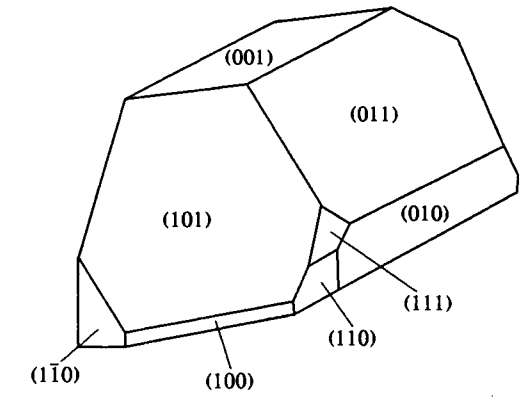
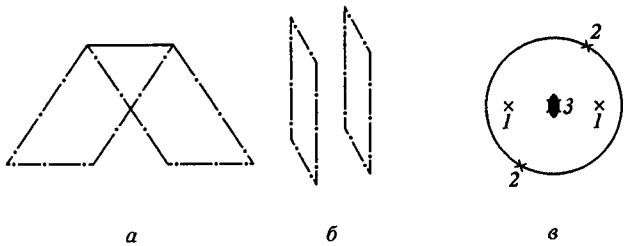


Рис. 3.6. Кристаллический многогранник серноватисто-кислого кальция $CaS_2O_3 \cdot 6H_2O$ (точечная симметрия C_1)

В группе C_2 мы получаем три простые формы — *дигональную пирамиду* $\{hkl\}$, *дигональную призму* $\{hk0\}$ и *моноэдр* $\{001\}$. Дигональная пирамида представляет собой две полубесконечные плоскости, расположенные «домиком» (двухскатной крышей), и имеет собственное название — *диэдр*. Дигональная призма



а *б* *в*

Рис. 3.7. Простые формы группы C_2:

а — диэдр (дигональная пирамида); *б* — пинакоид (дигональная призма); *в* — гномостереографическая проекция граней, порождающих диэдр (*1*), пинакоид (*2*), моноэдр (*3*). Штрих-пунктирными линиями обозначены условные границы в идеале бесконечных граней

ограничивает объем пространства между двумя бесконечными параллельными плоскостями и называется *пинакоид* (рис. 3.7).

Диэдр и пинакоид могут реализовываться в реальных кристаллах в виде граней, вообще говоря, любой формы. Моноэдр, грань которого расположена перпендикулярно оси 2-го порядка, имеет симметрию грани не ниже, чем симметрия группы C_2. В данном примере C_2 является группой стабилизатора моноэдра.

В качестве примера многогранника, кристаллизующегося в группе C_2, можно привести кристалл винной кислоты $C_4H_6O_6$ (см. рис. 3.8). Поскольку группа симметрии C_2 не содержит операций второго рода, то кристаллы винной кислоты могут существовать в двух модификациях — левой и правой. Как видно, приведен-

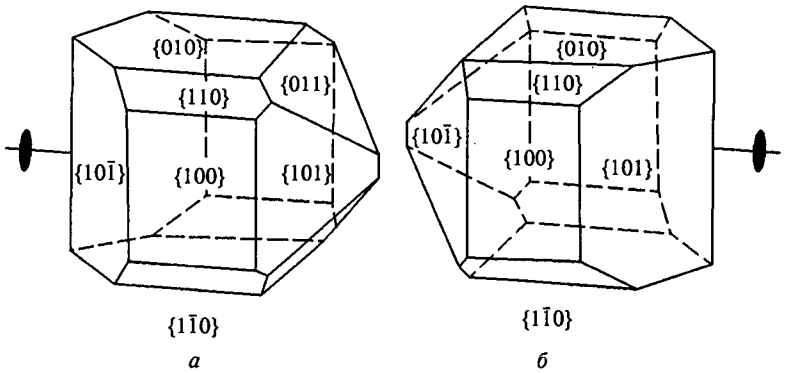


Рис. 3.8. Кристаллы винной кислоты $C_4H_6O_6$ (точечная симметрия C_2) — правый (*а*) и левый (*б*)

ный на рисунке кристаллический многогранник состоит из трех диэдров и четырех пинакоидов, которые, взаимоограничиваясь, образуют тело конечных размеров.

В группе C_3 возможны *тригональные пирамиды* $\{hkil\}$ при произвольном расположении исходной грани к единственному элементу симметрии — оси 3-го порядка, *тригональные призмы* $\{hki0\}$ при параллельности граней оси симметрии и моноэдр $\{0001\}$, если грань перпендикулярна оси 3-го порядка.

Точечные группы C_4 и C_6 имеют в качестве общих простых форм *тетрагональную пирамиду* $\{hkl\}$ и *гексагональную*

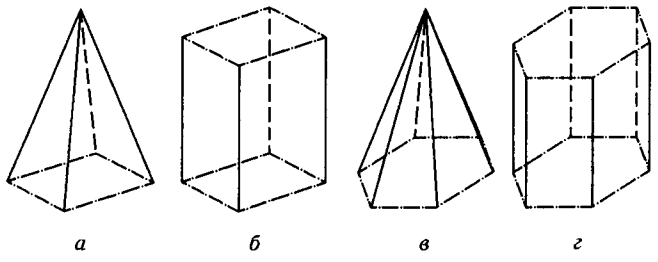


Рис. 3.9. Тетрагональная пирамида (*а*), тетрагональная призма (*б*), гексагональная пирамида (*в*) и гексагональная призма (*г*):

Штрих-пунктирными линиями показана условная граница бесконечных граней

пирамиду $\{hkil\}$ соответственно, у которых грани расположены произвольным образом по отношению к оси симметрии. Частными простыми формами являются *тетрагональная призма* $\{hk0\}$ (для группы C_4) и *гексагональная призма* $\{hki0\}$ (для группы C_6). Для обеих групп характерен моноэдр, определяемый индексами (001) или (0001) соответственно (рис. 3.9).

В этих группах все n-гональные пирамиды и призмы имеют группу собственной симметрии грани C_1, моноэдры (из-за своей ориентации перпендикулярно поворотной оси) — соответственно

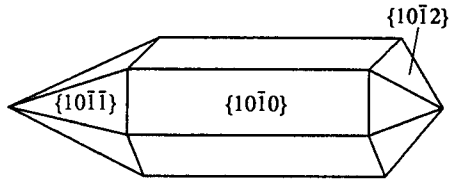


Рис. 3.10. Кристаллический многогранник виннокислого антимонил-стронция $Sr(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2$ с точечной симметрией C_6:

В огранке кристалла виннокислого антимонил-стронция присутствуют гексагональная призма $\{10\bar{1}0\}$ и две гексагональные пирамиды $\{10\bar{1}\,\bar{1}\}$ и $\{10\bar{1}2\}$

C_3, C_4 и C_6. Эти группы являются стабилизаторами для грани соответствующих моноэдров. В природе кристаллы с точечной симметрией C_3, C_4 и C_6 встречаются достаточно редко. В качестве примера приведем кристаллический многогранник виннокислого антимонил-стронция (рис. 3.10).

Общие простые формы в группах S_n принято называть *n-гональными дельтоэдрами*, хотя для большинства кристаллографических многогранников с такой симметрией приняты свои специальные названия. Если расположить исходную грань параллельно зеркально-поворотной оси, то мы получим n-гональные призмы. При ориентации исходной грани перпендикулярно зеркально-поворотной оси получается другая частная форма — пинакоид. Рассмотрим теперь подробно простые формы в каждой такой кристаллографической группе, кроме $S_3 = C_{3h}$. Простые формы группы S_3 рассмотрим ниже при анализе групп C_{nh}.

Группа $S_1 = C_S$. Очевидно, что многогранники с такой симметрией могут состоять из диэдров $\{hkl\}$, пинакоидов $\{001\}$ и моноэдров $\{hk0\}$. Группа собственной симметрии грани моноэдра — C_S, диэдра и пинакоида — C_1. Напомним, что диэдр был получен выше как общая простая форма группы C_2 (диагональная пирамида). Обычно различают диэдры, являющиеся простыми формами групп C_2 и C_s. Первые называют осевыми, а вторые — плоскостными диэдрами.

В качестве примера кристаллического многогранника с симметрией C_S можно привести тетратионат калия $K_2S_4O_6$ (рис. 3.11).

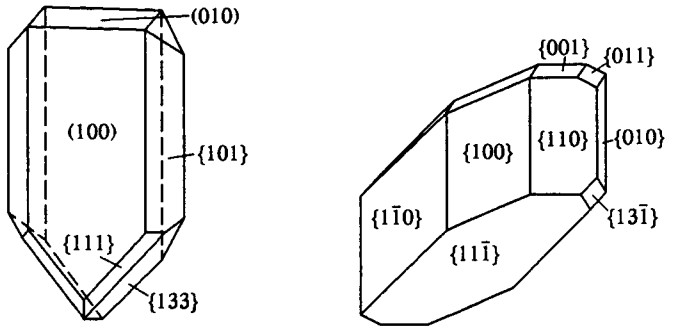


Рис. 3.11. Кристаллический многогранник тетратионата калия $K_2S_4O_6$ с точечной симметрией C_S. Видны два моноэдра (100) и (010), остальные грани на рисунке — грани диэдров

Рис. 3.12. Кристалл медного купороса $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, точечная симметрия C_i

Группа $S_2 = C_i$. В этой группе с одним центром инверсии возможны лишь общие простые формы — пинакоиды $\{hkl\}$. В группе C_i кристаллизуется большое количество кристаллов, особенно синтетических органических и металлоорганических соединений. В качестве очень известного кристалла с такой симметрией может быть назван медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (рис. 3.12). В его огранке присутствуют только пинакоиды, и каждой грани соответствует симметрично равная параллельная. Группа собственной симметрии граней пинакоидов — C_1.

Группа S_4. Общая простая форма — *тетрагональный дельтоэдр* $\{hkl\}$, который выглядит как тетраэдр, вытянутый (или

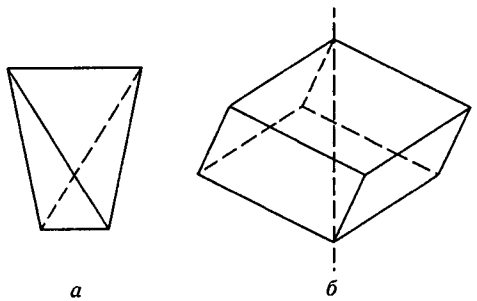


Рис. 3.13. Тетрагональный тетраэдр (*а*) и ромбоэдр (*б*)

сжатый) вдоль одного из отрезков, соединяющих середины противоположных ребер. Этот отрезок совпадает с зеркально-поворотной

осью 4-го порядка группы S_4. Поэтому этот четырехгранник чаще называют *тетрагональным тетраэдром* (рис. 3.13*а*). Его гномостереографическая проекция совпадает с рис. 2.10*б*. Заметим, что «коньки крыш», через которые проходит зеркально-поворотная ось 4-го порядка, ориентированы взаимно перпендикулярно. Частными простыми формами являются тетрагональная призма $\{hk0\}$ и пинакоид $\{001\}$. Группа собственной симметрии грани пинакоида — C_2, тетрагональной призмы и тетрагонального тетраэдра — C_1.

Группа S_6. Общая простая форма — *тригональный дельтоэдр* $\{hkil\}$, называемый обычно *ромбоэдром* (рис. 3.13*б*). Этот шестигранник напоминает куб, вытянутый (или сжатый) вдоль своей пространственной диагонали. Каждая его грань — ромб, за что он и получил свое название. Гномостереографическая проекция ромбоэдра изображена на рис. 2.10*а*. Частные простые формы — гексагональная призма $\{hki0\}$ и пинакоид $\{0001\}$. Грани ромбоэдра и гексагональной призмы имеют группу собственной симметрии C_1, грани пинакоида — C_3.

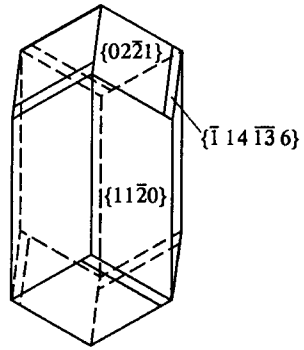


Рис. 3.14. Кристаллический многогранник диоптаза CuH_2SiO_4 с симметрией S_6:

Многогранник ограничен гексагональной призмой $\{11\bar{2}0\}$ и двумя ромбоэдрами $\{02\bar{2}1\}$ и $\{\bar{1}\ 14\ \overline{13}\ 6\}$

В качестве примера кристаллического многогранника с такой симметрией на рис. 3.14 приведен кристалл диоптаза CuH_2SiO_4.

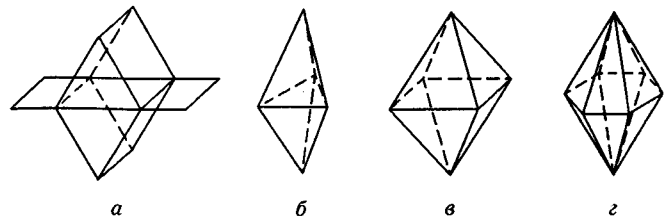


Рис. 3.15. n-гональные бипирамиды:

а — дигональная (ромбическая призма); *б* — тригональная; *в* — тетрагональная; *г* — гексагональная

Перечислим теперь все простые формы в группах типа C_{nh}. Их легко получить из простых форм в группах C_n, учитывая, что

плоскость симметрии типа «h» удваивает («опрокидывает») все грани пирамид характерных для групп C_n. Общие простые формы во всех этих группах — *n-гональные бипирамиды* (рис. 3.15).

Частными простыми формами в этих группах являются n-гональные призмы $\{hk0\}$ при расположении граней параллельно оси n-го порядка и пинакоиды $\{001\}$ при расположении граней перпендикулярно оси n-го порядка. Группами собственной симметрии граней являются C_1 для n-гональных бипирамид, C_S для n-гональных призм и C_n для пинакоидов.

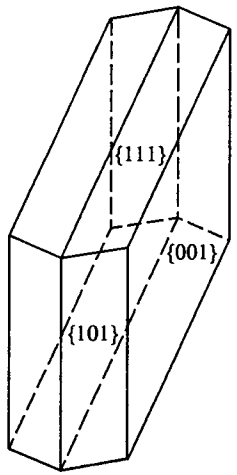


Рис. 3.16. Кристаллический многогранник гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ с симметрией C_{2h}:

Кристалл состоит из граней ромбических призм {111} и {101} и пинакоида {001}

В группе C_{2h} общей простой формой является *дигональная бипирамида* $\{hkl\}$, которая называется также *ромбической призмой* (рис. 3.15*а*). Такое название действительно оправдано, так как этот открытый многогранник представляет собой призму с ромбом в основании и с бесконечными боковыми гранями. Частные простые формы — пинакоиды $\{hk0\}$ и $\{001\}$. Оба типа указанных пинакоидов не являются симметрично-эквивалентными и могут представлять собой грани разной формы.

Группа C_{2h} распространена среди кристаллов неорганических, молекулярных органических и металлоорганических соединений. На рис. 3.16 в качестве примера приведен кристаллический многогранник неорганического кристалла гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Перейдем к анализу простых форм в группах C_{nv}. Как и в группах C_{nh}, плоскость симметрии удваивает число граней, однако это удвоение происходит не за счет «опрокидывания» пирамид плоскостью симметрии, перпендикулярной оси симметрии, как в группах C_{nh}, а за счет «надламывания» граней плоскостями отражения, параллельными оси симметрии n-го порядка. В результате получаются открытые многогранники, которые называются *ди-n-гональные пирамиды*. На рис. 3.17 показаны сечения *дидигональной пирамиды* и *дитетрагональной пирамиды*, которые иллюстрируют «надлом» граней плоскостями симметрии, параллельными осям 2-го и 4-го порядка.

Частными простыми формами являются *ди-n-гональные призмы*, если грани расположены параллельно оси симметрии n-го порядка, но не перпендикулярно плоскостям симметрии. Основания *дидигональной* и *дитетрагональной призм* совпадают с сечениями, приведенными на рис. 3.17. Если же грань располагается произвольно по отношению к оси, но перпендикулярно плоскостям симметрии, то при отражении грани в перпендикулярной ей плоскости симметрии эта грань самосовмещается и «надлома» не происходит. В этом случае мы имеем частные простые формы — уже встречавшиеся нам n-гональные пирамиды. Если при этом грани ориентируются еще и параллельно оси симметрии, то возникают

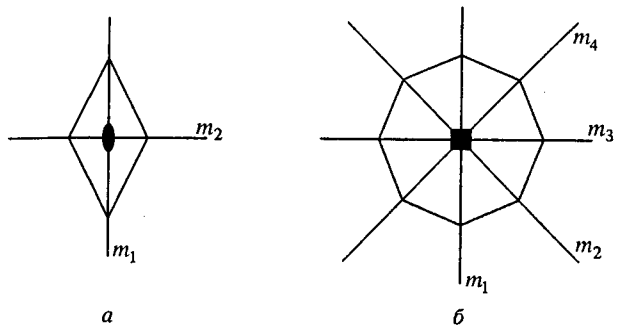


Рис. 3.17. Сечения дидигональной (*а*) и дитетрагональной (*б*) пирамид. Сечения проведены перпендикулярно осям симметрии пирамид

n-гональные призмы. И, наконец, при перпендикулярности грани к оси симметрии получается моноэдр. Заметим, что во всех группах C_{nv} положения грани, перпендикулярной оси n-го порядка по обе стороны от начала координат, не являются симметрично эквивалентными, поэтому моноэдры (001) и $(00\bar{1})$ различаются (принадлежат разным простым формам).

В группе C_{2v} общая простая форма — дидигональная пирамида $\{hkl\}$. Нетрудно убедиться, что если рассечь ее плоскостью, перпендикулярной оси симметрии, то в сечении будет ромб. Поэтому дидигональную пирамиду чаще называют *ромбической пирамидой* (рис. 3.17*а*). Частные простые формы в этой группе: ромбическая призма $\{hk0\}$, диэдры (дигональные пирамиды) $\{0kl\}$ и $\{h0l\}$, пинакоиды (дигональные призмы) $\{100\}$ и $\{010\}$, моноэдры (001) и $(00\bar{1})$. Группами собственной симметрии граней являются C_1 для дидигональной пирамиды и призмы, C_S для диэдров и пинакоидов, C_{2v} для моноэдров.

В качестве примера кристалла с точечной симметрией C_{2v} на рис. 3.18*а* изображен кристалл струвита $NH_4Mg[PO_4] \cdot 6H_2O$. Кристаллический многогранник образован гранями диэдров и моноэдра.

Группа C_{3v}. Общая простая форма — *дитригональная пирамида* $\{hkil\}$. Частные простые формы: *дитригональная призма* $\{hki0\}$, тригональные пирамиды $\{h0\bar{h}l\}$ и $\{0h\bar{h}l\}$, тригональ-

ные призмы $\{10\bar{1}0\}$ и $\{01\bar{1}0\}$, моноэдры (0001) и $(000\bar{1})$. Кроме перечисленных частных простых форм необходимо рассмотреть многогранники, которые получаются при расположении исходных граней равнонаклонно к элементам симметрии. Если при этом получатся многогранники, отличающиеся от перечисленных, но отвечающие гексагональной сингонии (см. § 2.9), то мы должны включить их в набор частных простых форм группы C_{3v}. Ана-

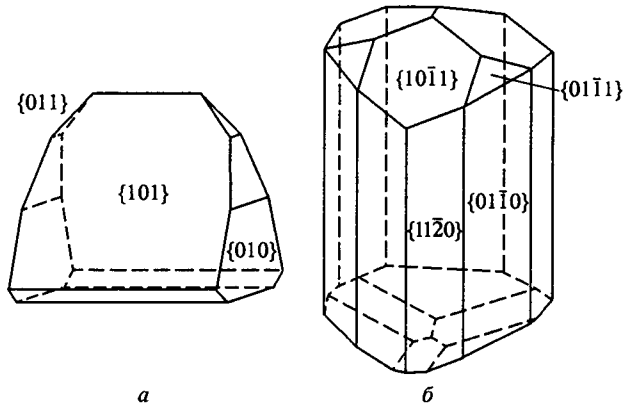


Рис. 3.18. Кристаллические многогранники струвита $NH_4Mg[PO_4] \cdot 6H_2O$ с точечной симметрией C_{2v} (*а*) и турмалина с точечной симметрией C_{3v} (*б*)

лиз показывает, что такие простые формы возникают при равнонаклонном расположении граней к плоскостям симметрии. Действительно, перпендикулярное сечение дитригональной пирамиды (или призмы) представляет собой шестиугольник, имеющий две пары взаимно равных углов, величины которых зависят от расположения граней по отношению к плоскостям симметрии. Равнонаклонное расположение граней приводит к равенству всех шести углов многоугольника, т. е. к образованию в сечении правильного шестиугольника, инвариантного относительно поворота вокруг оси 6-го порядка. Поскольку гексагональная пирамида и гексагональная призма также относятся к простым формам гексагональной сингонии, то мы должны включить их в набор частных простых форм группы C_{3v}. Итак, в дополнение к уже перечисленным, мы имеем в этой группе еще две частные простые формы — гексагональную пирамиду $\{h\,h\,2\bar{h}\,l\}$ и гексагональную призму $\{11\bar{2}0\}$.

Группами собственной симметрии граней для дитригональной пирамиды, дитригональной призмы, гексагональной пирамиды и гексагональной призмы является C_1. Грани тригональной пирамиды и тригональной призмы имеют собственную симметрию C_S и, наконец, моноэдр — C_{3v}.

Известнейшим представителем кристаллов с точечной группой симметрии C_{3v} является турмалин — кристалл с ярко выраженными пироэлектрическими свойствами. Показанный на рис. 3.18*б* кристаллический многогранник образован комбинацией тригональной призмы $\{01\bar{1}0\}$, гексагональной призмы $\{11\bar{2}0\}$ и четырех тригональных пирамид $\{10\bar{1}1\}$, $\{01\bar{1}1\}$, $\{\bar{1}01\bar{1}\}$, $\{0\bar{1}1\bar{2}\}$. Последние две простые формы ограничивают кристалл снизу и на рисунке не показаны.

Группа C_{4v}. Общая простая форма — *дитетрагональная пирамида* $\{hkl\}$. Частные простые формы: тетрагональные пирамиды $\{hhl\}$ и $\{h0l\}$, дитетрагональная призма $\{hk0\}$, тетрагональные призмы $\{110\}$ и $\{100\}$, моноэдры $\{001\}$ и $\{00\bar{1}\}$. Заметим, что равнонаклонное расположение граней по отношению к плоскостям отражения приводит к возникновению поворотной оси 8-го порядка. Такая симметрия является некристаллографической, поэтому образующиеся восьмигранники не являются новыми частными простыми формами кристаллов группы C_{4v}, а представляют собой специфические разновидности дитетрагональных пирамид и призм.

Группами собственной симметрии граней для дитетрагональной пирамиды и дитетрагональной призмы является C_1. Грани тетрагональной пирамиды и тетрагональной призмы имеют собственную симметрию C_S и, наконец, моноэдра — C_{4v}.

Группа C_{6v}. Общая простая форма — *дигексагональная пирамида* $\{hkil\}$. Частные простые формы — гексагональные пира-

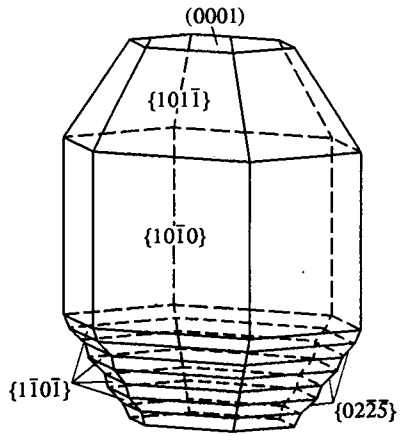


Рис. 3.19. Кристаллический многогранник вюртцита ZnS (точечная симметрия C_{6v}):

Видны грани гексагональной призмы $\{10\bar{1}0\}$, гексагональных пирамид $\{10\bar{1}1\}$, $\{1\bar{1}0\bar{1}\}$ и $\{02\bar{2}\,\bar{5}\}$, моноэдра (0001)

миды $\{h0\bar{h}l\}$, $\{h\,h\,2\bar{h}\,l\}$, *дигексагональная призма* $\{hhi0\}$, гексагональные призмы $\{10\bar{1}0\}$, $\{11\bar{2}0\}$, моноэдры (0001) и $(000\bar{1})$. Равнонаклонные положения по отношению к плоскостям симме-

трии приводит к возникновению многогранника с некристаллографической симметрией — осью 12-го порядка. Подобные многогранники не являются новыми частными простыми формами кристаллов данной группы. Грани дигексагональной пирамиды и дигексагональной призмы имеют группу собственной симметрии C_1, гексагональной пирамиды и гексагональной призмы — C_S. Симметрия моноэдра — C_{6v}.

В качестве примера кристаллов с точечной симметрией C_{6v} приведем кристаллический многогранник вюртцита ZnS, который образован частными простыми формами — гексагональными пирамидами, гексагональными призмами и моноэдрами (рис. 3.19).

Перечислим теперь простые формы в группах D_n. Общими простыми формами в этих группах будут закрытые многогранники, называемые *n-гональными трапецоэдрами.*

Трапецоэдр можно представить как n-гональную пирамиду, которую «опрокинули» с помощью осей 2-го порядка, причем в отличие от n-гональных бипирамид «опрокидывание» сопровождается

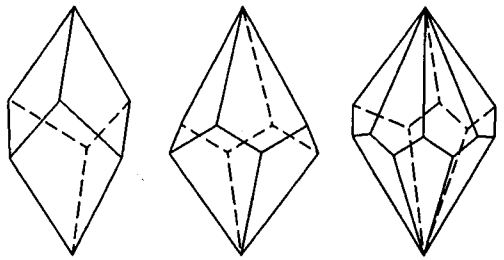


Рис. 3.20. Тригональный (*а*), тетрагональный (*б*), гексагональный (*в*) трапецоэдры

поворотом нижней части относительно верхней на некоторый угол, зависящий от угла, который составляет исходная грань с осями 2-го порядка (рис. 3.20). Частные простые формы в группах D_n совпадают с некоторыми уже полученными в других группах простыми формами. Так как в группах D_n отсутствуют плоскости отражения, то многогранники с симметрией этих групп образуются в двух энантиоморфных формах — правой и левой.

Группа D_2. Общая простая форма — *дигональный трапецоэдр* $\{hkl\}$ или, как его еще называют, *ромбический тетраэдр.* Этот закрытый четырехгранник можно условно рассматривать как пару диэдров, развернутых относительно друг друга на произвольный угол, что отличает его от тетрагонального тетраэдра. Оси симметрии 2-го порядка проходят через середины противоположных ребер. Различаются правый и левый ромбические тетраэдры с индексами $\{hkl\}$ и $\{h\bar{k}l\}$ соответственно (рис. 3.21).

Частные простые формы получатся при расположении исходной грани параллельно или перпендикулярно элементам симметрии — осям 2-го порядка: ромбические призмы $\{hk0\}$, $\{0kl\}$,

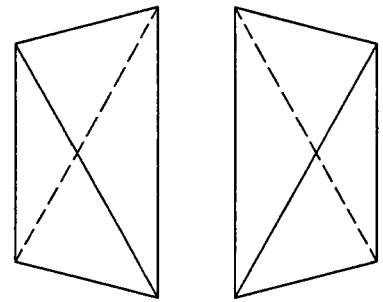


Рис. 3.21. Левый и правый ромбические тетраэдры

$\{h0l\}$ и пинакоиды $\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$. Равнонаклонное расположение плоскостей по отношению к осям 2-го порядка дает трапецоэдр, который можно принять за тетрагональный тетраэдр. Однако принадлежность его другой сингонии (тетрагональной) не дает основания причислить его к частным простым формам кристаллов в группе D_2. Грани пинакоидов в этой точечной группе имеют собственную симметрию C_2, грани всех остальных простых форм — C_1.

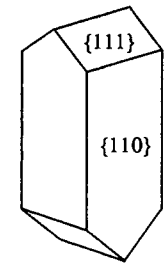


Рис. 3.22. Кристалл эпсомита $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ с точечной симметрией D_2:

Кристаллический многогранник образован гранями ромбического тетраэдра {111} и ромбической призмы {110}

В качестве примера кристалла с симметрией группы D_2 приведем кристаллический многогранник эпсомита $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (рис. 3.22).

Группа D_3. Общая простая форма — *тригональный трапецоэдр* $\{hkil\}$. Различают правый и левый тригональные трапецоэдры. Частными простыми формами являются тригональная бипирамида $\{hh2\bar{h}l\}$, ромбоэдр $\{h0\bar{h}l\}$, гексагональная призма $\{10\bar{1}0\}$, дитригональная призма $\{hki0\}$, тригональная призма $\{11\bar{2}0\}$ и пинакоид $\{0001\}$. Грани тригонального трапецоэдра, тригональной бипирамиды, ромбоэдра, дитригональной призмы и

гексагональной призмы имеют собственную симметрию C_1, тригональной призмы — C_2 и пинакоида — C_3.

Известнейшим представителем кристаллов с точечной симметрией D_3 являются кристаллы α-кварца. Изображенные на рис. 3.23 правые и левые кристаллы α-кварца ограничены гранями гексагональной призмы $\{10\bar{1}0\}$, двух ромбоэдров $\{10\bar{1}1\}$ и $\{01\bar{1}1\}$,

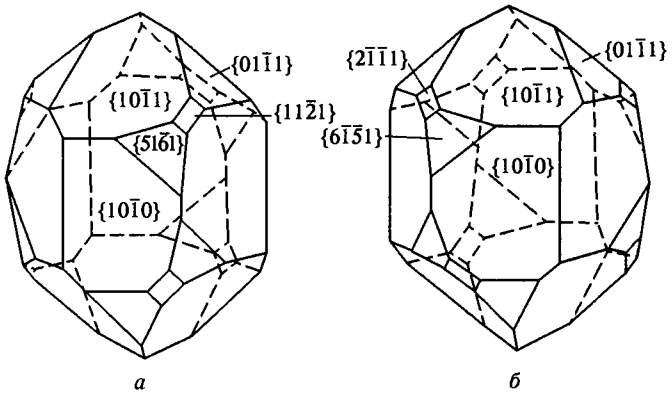


Рис. 3.23. Кристаллы α-кварца: правые ($а$) и левые ($б$)

тригональной бипирамиды $\{11\bar{2}1\}$ и тригонального трапецоэдра $\{51\bar{6}1\}$. Для левого кристалла α-кварца грани тригональной бипирамиды и тригонального трапецоэдра имеют индексы соответственно $\{2\bar{1}\,\bar{1}1\}$ и $\{6\bar{1}\,\bar{5}1\}$.

Группа D_4. Общая простая форма — *тетрагональный трапецоэдр* $\{hkl\}$. Как и в других группах D_n, различают правые и левые тетрагональные трапецоэдры. Частные простые формы — тетрагональные бипирамиды $\{hhl\}$ и $\{h0l\}$, дитетрагональная призма $\{hk0\}$, тетрагональные призмы $\{110\}$ и $\{100\}$ и пинакоид $\{001\}$. Группа собственной симметрии граней тетрагонального трапецоэдра, тетрагональных бипирамид и дитетрагональной призмы — C_1, тетрагональных призм — C_2, пинакоида — C_4.

Группа D_6. Характеризуется пятью простыми формами. Общая простая форма — *гексагональный трапецоэдр* $\{hkil\}$. Частными простыми формами являются гексагональная бипирамида $\{h0\bar{h}l\}$, дигексагональная призма $\{hki0\}$, гексагональные призмы $\{10\bar{1}0\}$ и $\{11\bar{2}0\}$, пинакоид $\{0001\}$. Грани гексагонального трапецоэдра, гексагональной бипирамиды, дигексагональной призмы имеют собственную симметрию C_1, гексагональных призм — C_2, пинакоида — C_6. Природных и синтетических кристаллов с точечной симметрией D_4 и D_6 относительно немного.

Группы D_{nh} в качестве подгрупп содержат точечные группы C_n. Кроме того, они имеют плоскости симметрии как параллельные, так и перпендикулярные оси n-го порядка. Это означает, что общие простые формы в D_{nh} можно получить из n-гональных пирамид «надламыванием» каждой грани плоскостями типа «v»,

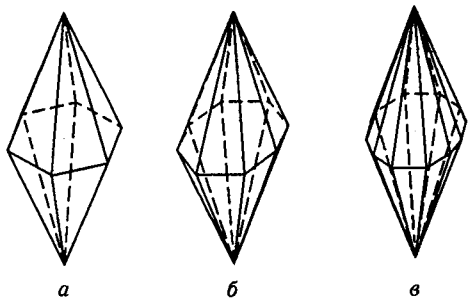


Рис. 3.24. Дитригональная ($а$), дитетрагональная ($б$), дигексагональная ($в$) бипирамиды

параллельными оси n-го порядка с одновременным «опрокидыванием» плоскостью типа «h». Такие $4n$-гранники называются *ди-n-гональные бипирамиды* (рис. 3.24). В качестве частных простых форм будут выступать многогранники, которые мы уже получили.

Группа D_{2h}. Общая простая форма — *дидигональная бипирамида* $\{hkl\}$ или, как ее еще называют, *ромбическая бипирамида* (рис. 3.25$а$). Этот восьмигранник можно представить как

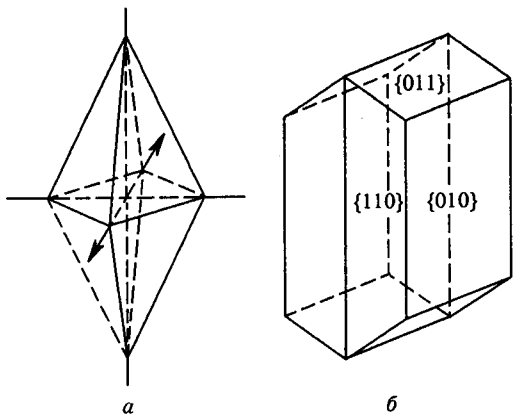


Рис. 3.25. Ромбическая бипирамида — общая простая форма в группе D_{2h} ($а$) и кристаллический многогранник арагонита $CaCO_3$ ($б$), представляющий собой комбинацию двух ромбических призм и пинакоида

две составленные основаниями дигональные пирамиды с основаниями в форме ромба. Кроме того, для группы D_{2h} характерны частные простые формы — ромбические призмы $\{0kl\}$, $\{h0l\}$, $\{hk0\}$ и пинакоиды $\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$.

Грани ромбической бипирамиды имеют собственную симметрию C_1, ромбической призмы — C_S, пинакоида — C_{2v}. В природе имеется довольно много веществ, кристаллизующихся в этой группе. В качестве примера приведем кристаллы арагонита $CaCO_3$ (см. рис. 3.25*б*).

Группа D_{3h}. В этой группе имеются семь простых форм: общая простая форма — *дитригональная бипирамида* $\{hkil\}$, частные — гексагональная бипирамида $\{hh2\bar{h}l\}$, тригональные бипирамиды $\{h0\bar{h}l\}$, $\{h\bar{h}0l\}$, дитригональная призма $\{hki0\}$, гексагональная призма $\{11\bar{2}0\}$, тригональные призмы $\{10\bar{1}0\}$ и $\{1\bar{1}00\}$, пинакоид $\{0001\}$. Группы собственной симметрии граней: дитригональной бипирамиды и гексагональной бипирамиды — C_1, дитригональной призмы, тригональных бипирамид и гексагональной призмы — C_S, тригональных призм — C_{2v}, пинакоида — C_{3v}. Кристаллов с такой симметрией в природе очень мало.

В группе D_{4h} общая простая форма — *дитетрагональная бипирамида* $\{hkl\}$. Частными простыми формами являются тетрагональные бипирамиды $\{hhl\}$ и $\{h0l\}$, дитетрагональная призма $\{hk0\}$, тетрагональные призмы $\{110\}$ и $\{100\}$, а также пинакоид $\{001\}$. Грани простых форм имеют следующую собственную симметрию: дитетрагональная бипирамида — C_1, тетрагональная бипирамида и дитетрагональная призма — C_S, тетрагональная призма — C_{2v} и пинакоид — C_{4v}.

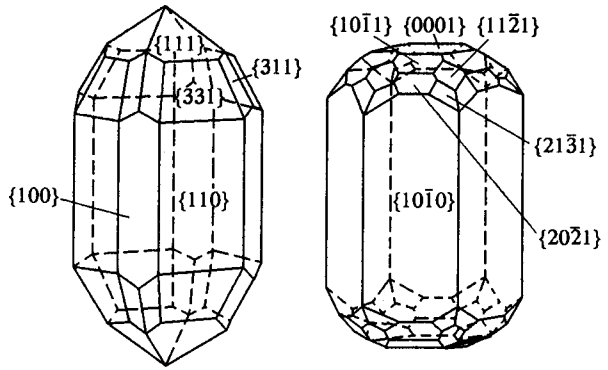


Рис. 3.26. Кристаллические многогранники циркона $ZrSiO_4$ с симметрией группы D_{4h} (*а*) и берилла $Be_3Al_2(SiO_3)_6$ с симметрией D_{6h} (*б*)

В качестве примера кристаллов с симметрией D_{4h} приведем кристаллы циркона $ZrSiO_4$ (рис. 3.26*а*). Кристаллический многогранник образован двумя тетрагональными призмами $\{100\}$ и $\{110\}$, двумя тетрагональными бипирамидами $\{111\}$ и $\{331\}$ и дитетрагональной бипирамидой $\{311\}$.

Группа D_{6h}. Аналогично предыдущим группам, общая простая форма в этой группе — *дигексагональная бипирамида* $\{hkil\}$. Частными простыми формами являются гексагональные бипирамиды $\{h0\bar{h}l\}$ и $\{hh2\bar{h}l\}$, дигексагональная призма $\{hki0\}$, гексагональные призмы $\{10\bar{1}0\}$ и $\{11\bar{2}0\}$, а также пинакоид $\{0001\}$. Группа собственной симметрии дигексагональной бипирамиды — C_1, гексагональных бипирамид и дигексагональной призмы — C_S, гексагональных призм — C_{2v} и пинакоида — C_{6v}.

В качестве кристалла с точечной симметрией D_{6h} приведем кристаллы берилла $Be_3Al_2(SiO_3)_6$ (рис. 3.26*б*). На рисунке можно увидеть грани гексагональной призмы, гексагональных бипирамид, дигексагональной бипирамиды и пинакоида.

Из 27 некубических точечных кристаллографических групп симметрии нам осталось рассмотреть две группы — D_{2d} и D_{3d}. Об-

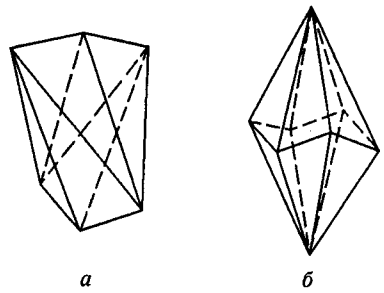


Рис. 3.27. Тетрагональный (*а*) и тригональный (*б*) скаленоэдры

щими простыми формами в этих группах являются соответственно *тетрагональный* и *тригональный скаленоэдры* (рис. 3.27). Грани скаленоэдров — разносторонние треугольники, откуда и их название (греческое слово «скаленос» означает «неравный»).

Частными простыми формами в этих группах являются многогранники, которые уже встречались в качестве частных и общих простых форм в рассмотренных выше группах.

Группа D_{2d} помимо общей простой формы — тетрагонального скаленоэдра — имеет пять частных простых форм. Это тетрагональный тетраэдр $\{hhl\}$, тетрагональная бипирамида $\{h0l\}$, дитетрагональная призма $\{hk0\}$, тетрагональные призмы $\{110\}$ и $\{100\}$ и пинакоид $\{001\}$. Грани этих многогранников имеют собственную симметрию C_1 (тетрагональный скаленоэдр, дитетрагональная призма и тетрагональная бипирамида), C_S (тетрагональ-

ный тетраэдр) и C_{2v} (пинакоид). Обратим внимание на то, что в данной группе грани тетрагональной призмы $\{110\}$ расположены перпендикулярно плоскости симметрии и имеют группу собственной симметрии C_S, а грани призмы $\{100\}$ расположены перпендикулярно оси 2-го порядка, и группа их собственной симметрии C_2.

В точечной группе симметрии D_{2d} кристаллизуется довольно много как неорганических, так и органических соединений. В качестве примера приведем кристаллы халькопирита $CuFeS_2$ (рис. 3.28). В огранке кристалла присутствуют грани тетрагональных скаленоэдров и тетрагональных тетраэдров.

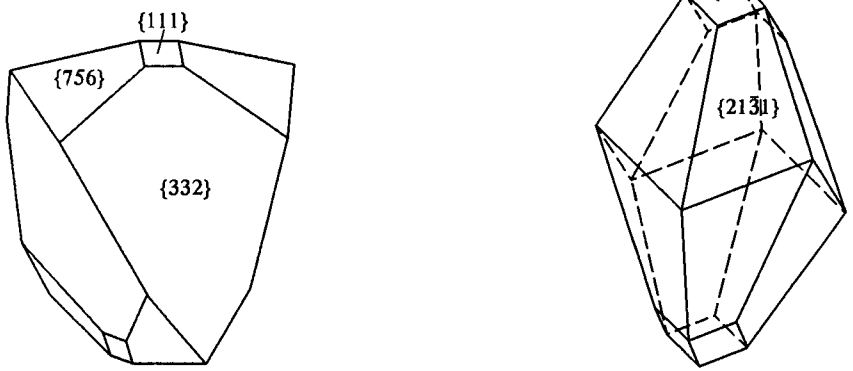


Рис. 3.28. Кристаллический многогранник халькопирита $CuFeS_2$ (точечная симметрия группы D_{2d})

Рис. 3.29. Кристаллический многогранник кальцита $CaCO_3$ с точечной симметрией D_{3d}

Группа D_{3d} помимо общей простой формы — тригонального скаленоэдра — характеризуется пятью частными простыми формами: гексагональной бипирамидой $\{hh2\bar{h}l\}$, ромбоэдром $\{h0\bar{h}l\}$, дигексагональной призмой $\{hki0\}$, гексагональной призмой $\{10\bar{1}0\}$ и $\{11\bar{2}0\}$ и пинакоидом $\{0001\}$. Группы собственной симметрии граней: тригонального скаленоэдра, дигексагональной призмы и гексагональной бипирамиды — C_1, ромбоэдра — C_S, гексагональной призмы $\{10\bar{1}0\}$ — C_S, гексагональной призмы $\{11\bar{2}0\}$ — C_2, пинакоида — C_{3v}.

Как и группа D_{2d}, рассматриваемая группа D_{3d} характеризуется большим числом веществ, которые кристаллизуются с такой точечной симметрией. На рис. 3.29 в качестве примера приведен кристалл кальцита $CaCO_3$. В огранке кристалла видны грани гексагонального скаленоэдра и ромбоэдра.

3.5. Простые формы кубических кристаллов

Простые формы, отвечающие кубическим точечным группам, называют *кубическими простыми формами*. Идея вывода всех кубических простых форм остается такой же, как и для простых форм с некубическими группами симметрии. Это значит, что необходимо рассмотреть все различные по симметрии и топологии многогранники, которые получаются при разном расположении исходной грани по отношению к элементам симметрии каждой из пяти кубических точечных групп. При этом оказывается, что проще получить кубические простые формы как усложнение трех платоновых тел с кубической симметрией — октаэдра, куба и тетраэдра. Как мы видели в предыдущей главе, куб и октаэдр отвечают сочетанию осей симметрии 4-го, 3-го и 2-го порядка $(4,3,2)$, а тетраэдр — сочетанию двух осей 3-го и оси 2-го порядка $(3,3,2)$. При этом *куб* (иначе — гексаэдр) и *октаэдр* являются частными простыми формами группы O_h, O, T_h, а *тетраэдр* — частными простыми формами группы T и T_d, в чем можно убедиться непосредственно. Заметим, что грани куба перпендикулярны координатным осям и имеют индексы Миллера $\{001\}$. Грани октаэдра и тетраэдра перпендикулярны осям 3-го порядка, т. е. имеют индексы $\{111\}$.

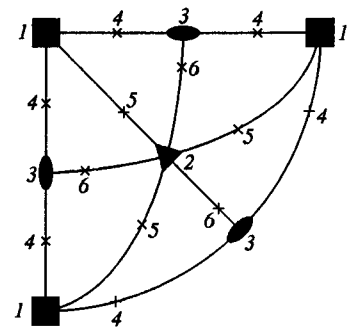


Рис. 3.30. Стереографическая проекция нормалей к граням частных простых форм кубической сингонии

Рассмотрим простые формы в группе O_h. Для этого изобразим на стереографической проекции топологически различные положения нормали к исходной грани по отношению к элементам симметрии группы для частных простых форм (рис. 3.30).

Нормали к граням куба и октаэдра параллельны соответственно осям 4-го и 3-го порядка и отмечены на стереографической проекции цифрами *1* и *2*. При этом группы собственной симметрии граней куба и октаэдра — соответственно C_{4v} и C_{3v}.

Будем теперь изменять ориентацию исходной грани по отношению к осям 4-го и 3-го порядка или, что то же самое, смещать точки проекции нормали к исходной грани на стереографической проекции из положений *1* и *2*. Это приведет к тому, что исходная грань уже не будет преобразовываться поворотами вокруг осей 4-го (или 3-го) порядка в себя, а размножаться в разные грани, и вместо одной грани куба (октаэдра) образуются характерные «крыши» с несколькими скатами, вид которых зависит от ориентации задающей грани по отношению к элементам симметрии группы.

Пусть грань меняет ориентацию таким образом, что все время остается перпендикулярной плоскости симметрии группы O_h. При этом стереографическая проекция нормали к исходной грани смещается из положений *1* или *2* в точки *4*, *5* или *6*, а собственная симметрия грани будет описываться группой C_S. Заметим, что плоскости симметрии, составляющие друг с другом угол 45°, являются симметрично-неэквивалентными, и грани, им перпендикулярные, порождают, вообще говоря, разные простые формы. При этом на гранях куба и октаэдра образуются соответственно

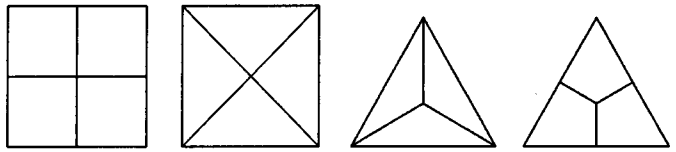


Рис. 3.31. Виды «крыш» на гранях куба (*а*, *б*) и октаэдра (*в*, *г*) в случае, если исходная грань не перпендикулярна осям 3-го и 4-го порядка и перпендикулярна плоскости симметрии в группе O_h

четырехскатная и трехскатная «крыши», состоящие из одинаковых граней, связанных друг с другом соответственно поворотами вокруг осей 4-го и 3-го порядка (рис. 3.31).

«Крыши», показанные на рис. 3.31*а*, образуются, если нормаль к исходной грани лежит в плоскости симметрии, проходящей через ось 3-го порядка (точка *5* на рис. 3.30). Повторяясь на каждой грани куба, такие «крыши» образуют частную простую форму — 24-*гранный дельтоэдр* с индексами граней $\{hkk\}$, $h > k$. Вид этого многогранника показан на рис. 3.32*а*.

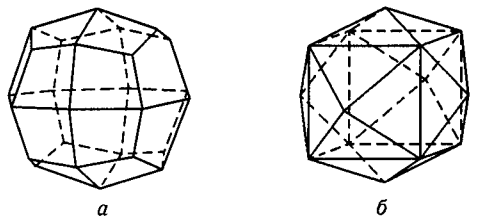


Рис. 3.32. 24-гранный дельтоэдр (*а*) и пирамидальный куб (*б*)

Точка *5*, обозначающая нормаль к грани на стереографической проекции, размножается осью 3-го порядка в три эквивалентные точки (см. рис. 3.30). Это означает, что тот же 24-гранный дельтоэдр можно получить, если построить на гранях октаэдра трехскатные «крыши» вида, показанного на рис. 3.31*г*. 24-гранный дельтоэдр имеет и другое название — тетрагонтриоктаэдр. Его грани имеют форму четырехугольника с собственной симметрией C_S.

Если на грани куба образуется четырехскатная крыша вида, показанного на рис. 3.31*б*, т. е. нормаль к исходной грани лежит в плоскости симметрии, не проходящей через ось 3-го порядка (точка *4* на рис. 3.30), то, размножаясь по всем граням куба, эти крыши образуют *пирамидальный куб*, изображенный на рис. 3.32*б*. Грани этого 24-гранника — равнобедренные треугольники с собственной симметрией C_S и индексами $\{hk0\}$. Второе название пирамидального куба — тетрагексаэдр.

Аналогично трехскатные крыши на гранях октаэдра (рис. 3.31*в*) приводят к образованию еще одного 24-гранника — *пирамидального октаэдра* (тригонтриоктаэдра), показанного на рис. 3.33. При этом нормаль к исходной грани занимает положение *6* на рис. 3.30. Грани пирамидального октаэдра — равнобедренные треугольники с собственной симметрией C_S и индексами $\{hhl\}$, $h > l$.

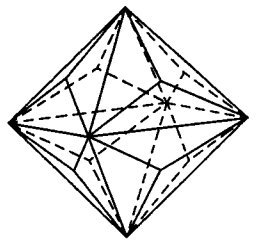


Рис. 3.33. Пирамидальный октаэдр

Будем теперь постепенно увеличивать высоту четырехскатной крыши пирамидального куба до тех пор, пока скаты крыш на соседних гранях куба не станут параллельными и не сольются в одну грань. Это соответствует случаю, когда стереографическая проекция нормали к исходной грани попадет в положение *3* на рис. 3.30. Грани получившегося многогранника будут перпендикулярны осям 2-го порядка, которые проходят через середины противоположных ребер куба. Эти грани имеют индексы $\{110\}$ и представляют собой четырехугольники с симметрией C_{2v} — ромбы. Получается новая частная простая форма с 12 гранями — *ромбододекаэдр* (рис. 3.34).

Аналогичным образом ромбододекаэдр может быть получен и из пирамидального октаэдра непрерывным изменением положения исходной грани до тех пор, пока она не станет перпендикулярной оси 2-го порядка и пока не сольются грани крыш на соседних сторонах октаэдра.

Можно считать простые формы, образованные гранями, перпендикулярными осям симметрии, основными частными простыми формами. Тогда многогранники, которые на стереографической проекции изображаются точками *4*, *5* и *6*, называются переходными. Так, 24-гранный дельтоэдр (точка *5*) является переходной формой между кубом и октаэдром, пирамидальный куб (точка *4*) — переходная форма между кубом и ромбододекаэдром, пирамидальный октаэдр (точка *6*) — между октаэдром и ромбододекаэдром.

Нам осталось назвать общую простую форму в группе O_h: 48-гранный *гексаоктаэдр* с исходной гранью, расположенной произвольным образом по отношению к элементам симметрии группы с индексами (hkl). Гексаоктаэдр формируется, если исходная грань располагается произвольно не только по отношению к оси 4-го порядка, но и по отношению к плоскостям симметрии, которые

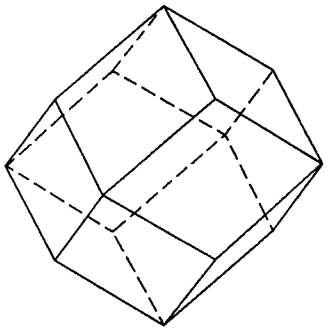


Рис. 3.34. Ромбододекаэдр

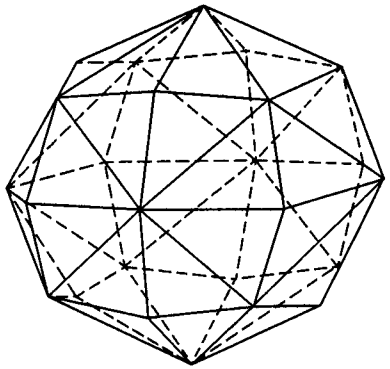


Рис. 3.35. Гексаоктаэдр — общая простая форма в группе O_h

«надламывают» грани и превращают четырехскатные крыши на гранях куба в восьмискатные крыши. Аналогично, гексаоктаэдр может быть получен из пирамидального октаэдра удвоением его граней, расположенных общим образом по отношению как к оси

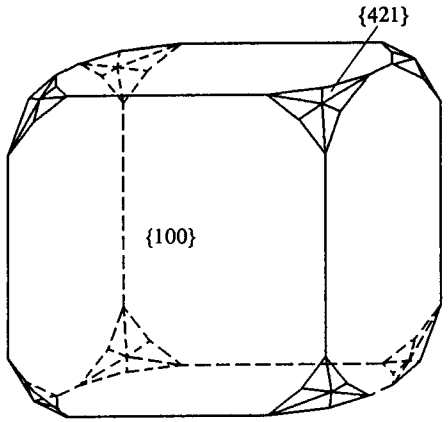


Рис. 3.36. Кристаллический многогранник флюорита CaF_2, точечная группа O_h:
Кристаллический многогранник флюорита образован гранями куба {100} и гранями гексаоктаэдра {421}

3-го порядка, так и к плоскостям симметрии. Вид гексаоктаэдра приведен на рис. 3.35. Ясно, что симметрия грани гексаоктаэдра — C_1.

В группе O_h кристаллизуется довольно много распространенных в природе веществ. Среди них выделим кристаллы полупроводников кремния и германия, каменной соли, меди, золота, алмаза. На рис. 3.36 в качестве примера изображен кристаллический многогранник флюорита CaF_2.

Перейдем теперь к рассмотрению простых форм *в группе* O. Исходные грани (100) и (111) дают куб и октаэдр как частные простые формы в этой группе. Однако теперь группы собственной симметрии их граней не содержат плоскостей симметрии, т. е. представляют собой соответственно C_4 и C_3.

В группе O отсутствуют плоскости симметрии, поэтому грани куба и октаэдра не инвариантны относительно плоскостей симметрии. Отсюда следует, что четырехскатные (трехскатные) крыши

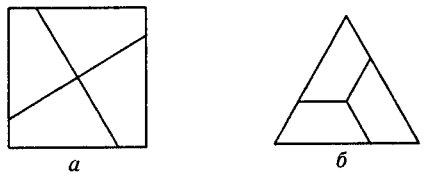


Рис. 3.37. Расположение четырехскатных крыш на гранях куба ($а$) и октаэдра ($б$) в точечной группе O

будут образовываться на гранях куба (октаэдра) при любом отклонении нормали исходной грани от направления оси 4-го (3-го) порядка. В общем случае это будут крыши, показанные на рис. 3.37. Группа их собственной симметрии C_1.

Расположенные таким образом грани имеют индексы типа $\{hkl\}$ и определяют общую простую форму — 24-гранник, который на-

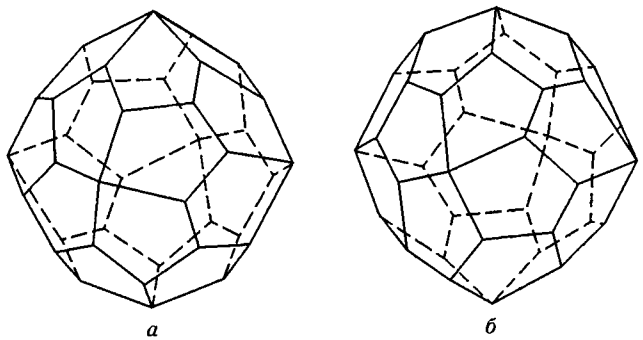


Рис. 3.38. Гироэдр левый ($а$) и правый ($б$)

зывается *гироэдр* (или пентагонтриоктаэдр). Отсутствие в группе O операций второго рода делает необходимым различать левые и правые многогранники. На рис. 3.38 изображены энантиоморфные гироэдры.

Расположение исходных плоскостей в положениях *4*, *5* и *6* на рис. 3.30 образуют 24-гранники частных простых форм — пирамидального куба, 24-гранного дельтоэдра и пирамидального октаэдра. В отличие от группы O_h, эти формы образуются в группе O

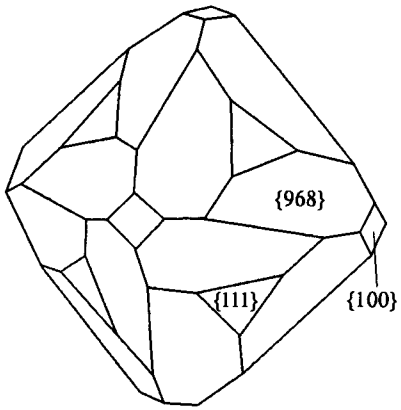


Рис. 3.39. Кристаллический многогранник куприта CuO_2 с точечной симметрией O:

Многогранник образуют грани куба {100}, октаэдра {111} и гироэдра {968}

за счет равнонаклонного расположения граней по отношению к элементам симметрии. Собственная симметрия граней этих простых форм — C_1. Грань, нормаль которой находится в положении 3, образует ромбододекаэдр $\{110\}$. Симметрия его грани в данном случае — C_2.

В качестве примера кристаллов, кристаллизующихся в группе O, приведем кристаллы куприта CuO_2 (рис. 3.39).

Перейдем к рассмотрению простых форм в группе T_h. Если исходная грань располагается перпендикулярно оси 3-го порядка

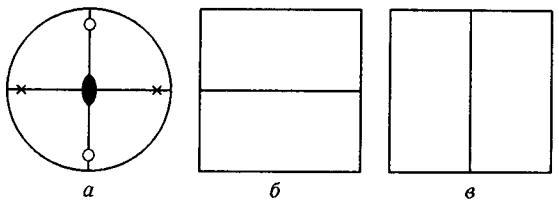


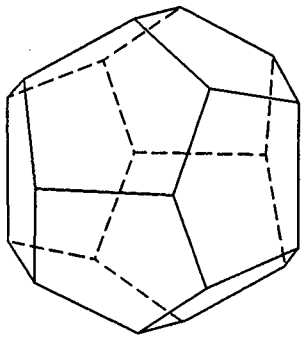
Рис. 3.40. Симметрия грани куба T_h (*а*) и двухскатные крыши на грани куба, соответствующие кружкам (*б*) и крестикам (*в*) на стереографической проекции

$\{111\}$, то мы снова получим октаэдр в качестве частной простой формы. Аналогично, грани $\{100\}$ представляют собой грани куба.

В группе T_h грань куба имеет симметрию C_{2v}, поэтому на ней могут образовываться двухскатные крыши при перпендикулярности исходной грани плоскости симметрии (рис. 3.40) или четырехскатные общего вида. Грань октаэдра в группе T_h имеет симметрию C_3, поэтому на ней возможны лишь трехскатные крыши общего вида.

Двухскатные крыши на грани куба соответствуют граням, нормали которых находятся в положении *4* на стереографической проекции рис. 3.30. Размножаясь всеми операциями группы T_h, они дадут частную простую форму с 12 гранями и индексами $\{hk0\}$ — *пентагондодекаэдр* (рис. 3.41). Его пятиугольные грани имеют собственную симметрию C_S.

Грань с индексами (hkl) образует трехскатные крыши произвольного вида на гранях октаэдра или четырехскатные крыши на гранях куба. Размножаясь всеми элементами симметрии группы



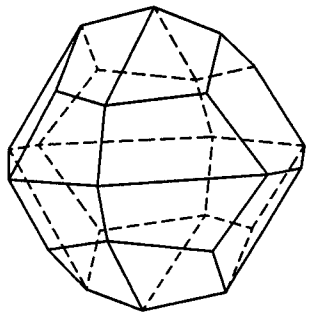


Рис. 3.41. Пентагондодекаэдр — частная простая форма в группе T_h

Рис. 3.42. Дидодекаэдр — общая простая форма в группе T_h

T_h, они образуют общую простую форму этой группы — *дидодекаэдр* (рис. 3.42). Грани этого 24-гранника имеют форму неправильных четырехугольников с группой собственной симметрии C_1.

Можно убедиться, что все другие случаи специального расположения исходной грани по отношению к элементам симметрии (см. положения *3*, *5* и *6* на рис. 3.30) дадут простые формы, которые уже были перечислены выше для других точечных групп. Так, грани $\{110\}$ образуют ромбододекаэдр с собственной симметрией грани C_S. Специальными случаями общей простой формы — дидодекаэдра можно считать 24-гранный пирамидальный октаэдр $\{hhl\}$, $h > l$ (см. рис. 3.33) и 24-гранный дельтоэдр $\{hkk\}$, $h > k$ (см. рис. 3.32*а*). Их грани имеют группу собственной симметрии C_1.

В качестве примера кристаллического многогранника с симметрией T_h можно привести кристаллы пирита FeS_2 (рис. 3.43).

Перейдем к рассмотрению простых форм в группе T_d. В отличие от групп O_h, O и T_h грани $\{111\}$, перпендикулярные осям 3-го порядка, образуют в этих группах правильный (кубический) тетраэдр. Грани $\{100\}$, как и раньше, образуют куб с симметрией граней C_{2v}.

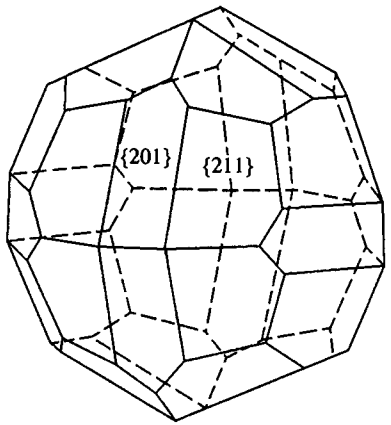


Рис. 3.43. Кристалл пирита с симметрией T_h:

Кристаллический многогранник пирита образован гранями пентагондодекаэдра $\{201\}$ и 24-гранного дельтоэдра $\{211\}$

В группе T_d плоскости симметрии проходят через ось 3-го порядка, и грань тетраэдра имеет симметрию C_{3v}. Вследствие этого грани, не перпендикулярные осям 3-го порядка, могут образовывать крыши: трехскатные, если грань перпендикулярна плоскости симметрии и не размножается ею, и шестискатные, если грань располагается общим образом по отношению как к оси 3-го порядка, так и к плоскости симметрии.

Такие грани с индексами $\{hkk\}$, $h > k$ (т. е. соответствующие положению *5* на стереографической проекции рис. 3.30), перпендикулярные плоскостям симметрии, и расположенные так, как показано на рис. 3.31*г*, образуют частную простую форму —

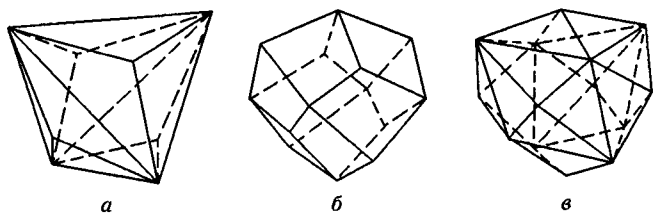


Рис. 3.44. Простые формы в группе T_d: пирамидальный тетраэдр (*а*), 12-гранный дельтоэдр (*б*) и гексатетраэдр (*в*)

12-гранный *пирамидальный тетраэдр* (тригонтритетраэдр), изображенный на рис. 3.44*а*. Если на гранях тетраэдра возникают

трехскатные крыши вида, показанного на рис. 3.31*в*, что соответствует положению 6 на стереографической проекции рис. 3.30, то образуется 12-*гранный дельтоэдр* (см. рис. 3.44*б*). Его другое название — тетрагонтритетраэдр из-за четырехугольной формы граней, имеющих индексы $\{hhl\}$, $h > l$. Собственная симметрия грани обеих простых форм — C_S.

Грани общего вида $\{hkl\}$ образуют общую простую форму — 24-гранный *гексатетраэдр*, приведенный на рис. 3.44*в*.

Рассмотрим случай, когда грань располагается параллельно одной из осей кристаллографической системы координат (см. положение *4* на рис. 3.30), т. е. имеет индексы $\{hk0\}$. Четыре грани, полученные из исходной поворотом вокруг оси 2-го порядка и отражением в плоскости симметрии, образуют четырехскатную крышу на грани куба. Таким образом, мы получим пирамидальный куб как частную простую форму в группе T_d, однако теперь группа собственной симметрии его граней C_1. В данной группе пирамидальный куб является специальным случаем гексатетраэдра. Увеличивая наклон граней по отношению к зеркально-поворотной оси 4-го порядка до того момента, когда скаты крыш на разных гранях куба будут параллельны и будут продолжением друг друга, мы придем к ромбододекаэдру $\{110\}$ с симметрией грани C_S.

В группе T_d кристаллизуется большое число кристаллов. На рис. 3.45 в качестве примера приведена внешняя огранка кристалла сфалерита ZnS.

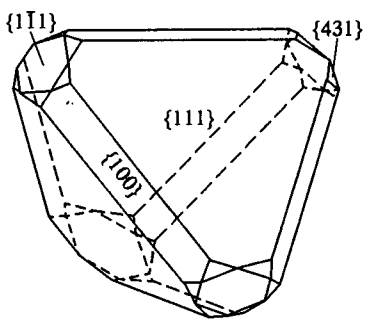


Рис. 3.45. Кристаллический многогранник сфалерита ZnS:

Многогранник образован гранями тетраэдра, куба и гексатетраэдра

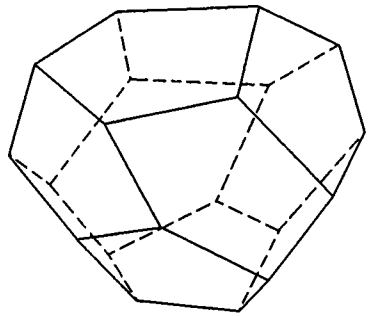


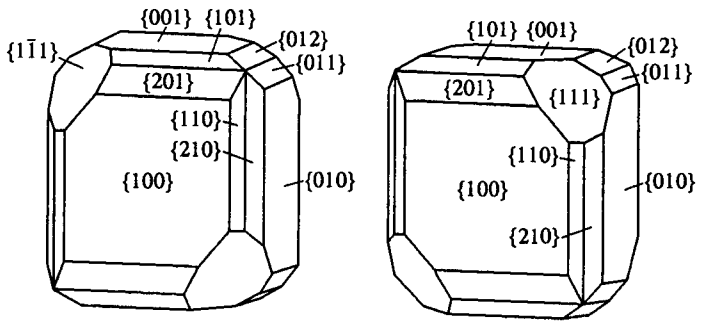
Рис. 3.46. Тетартоэдр — общая простая форма в группе T:

Грани тетартоэдра представляют собой неправильные пятиугольники

Аналогично рассуждая, можно получить все частные простые формы в группе T. Это куб $\{100\}$ с собственной симметрией граней C_2, тетраэдр $\{111\}$ с собственной симметрией граней C_3, ромбододекаэдр $\{110\}$, пентагондодекаэдр $\{hk0\}$, пирамидальный тетраэдр $\{hkk\}$, $h > k$, 12-гранный дельтоэдр $\{hhl\}$, $h > l$. Собственная

симметрия граней четырех последних простых форм — C_1, так как они образованы за счет равнонаклонности к осям симметрии. Общая простая форма группы T — *тетартоэдр* (пентагонтритетраэдр) с пятиугольными гранями $\{hkl\}$, показанный на рис. 3.46.

Поскольку группа T не имеет в своем групповом множестве операций второго рода, то общая простая форма ее может существовать в двух энантиоморфных формах — правой и левой.



а *б*

Рис. 3.47. Правые и левые кристаллы хлорноватокислого натрия $NaClO_3$: На рисунке видны грани куба, тетраэдров, ромбододекаэдров и др.

Примером кристалла, который кристаллизуется в группе T и может существовать в правой и левой формах, может послужить хлорноватокислый натрий $NaClO_3$ (рис. 3.47).

Итак, мы получили 47 различных многогранников, представляющих собой орбиты точечных кристаллографических групп симметрии на множестве конгруэнтных граней.

Как мы уже видели, реальные кристаллические многогранники чаще всего представляют собой комбинации двух или нескольких простых форм. При этом грани в комбинациях имеют форму, отличную от той, которая характерна для простых форм в чистом виде.

Одной из задач кристаллографии является установление простых форм, из которых состоит конкретный кристаллический многогранник или его модель. Для ее решения сначала необходимо определить точечную группу симметрии многогранника в целом. Это дает набор возможных простых форм, из которых состоит данный многогранник.

Количество различных простых форм, которые образуют многогранник, легко определить по числу *различных по форме* граней. Далее для каждой грани необходимо определить ее положение по отношению к элементам симметрии точечной группы. Если грань располагаются общим образом по отношению к элементам симметрии (т. е. не параллельно, не перпендикулярно и не равнонаклонно), то множество конгруэнтных ей граней образует общую простую форму в данной группе. Грани, расположенные каким-либо частым образом по отношению к элементам симметрии, могут быть идентифицированы так, как это было показано в данном и предыдущем параграфах этой главы.

3.6. Икосаэдрические простые формы

Икосаэдрические точечные группы, рассмотренные в § 2.12, являются некристаллографическими, поскольку кристаллическая решетка не может быть инвариантна относительно поворотов вокруг осей 5-го порядка. Это значит, что в природе невозможно существование кристаллов с точечной симметрией Y и Y_h. Однако исследования структуры молекул фуллеренов и строения синтезированных квазикристаллов (см. гл. 5), для которых характерна икосаэдрическая симметрия, приводят к необходимости описания многогранников, имеющих симметрию точечных групп Y и Y_h, т. е. *икосаэдрические простые формы.*

Мы видели, что два из пяти платоновых тел — правильный пентагондодекаэдр и икосаэдр (рис. 2.13*г*, *д*) — имеют симметрию группы Y_h, т. е. являются икосаэдрическими простыми формами.

Будем следовать методике, использованной при выводе кубических простых форм (§ 3.5), т. е. рассматривать икосаэдрические простые формы как усложнение правильного додекаэдра и икосаэдра.

Для характеристики положения граней икосаэдрических простых форм введем числа, пропорциональные направляющим косинусам нормалей к этим граням. Эти тройки чисел назовем обобщенными индексами граней. Для различия индексов направлений (см. § 2.12) и обобщенных индексов граней будем в последних использовать символы h, k, l, следуя кристаллографической традиции. Множество индексов симметрично-эквивалентных граней будем заключать в фигурные скобки, а множество индексов симметрично-эквивалентных направлений — в угловые скобки.

Рассмотрим простые формы точечной группы Y_h. Введем ортогональную систему координат, оси которой совмещены с тремя взаимно перпендикулярными осями 2-го порядка этой группы.

Правильный пентагондодекаэдр, образуется, если порождающая грань располагается перпендикулярно любой оси 5-го порядка (точка *1* на рис. 3.48). Этот многогранник имеет 12 граней, каждая из которых представляет собой правильный пятиугольник, 20 вершин и 30 ребер (рис. 2.13*г*). Следует отличать этот многогранник от пентагондодекаэдра и тетартоэдра — простых форм в группах T_h и T, грани которых имеют форму неправильных пятиугольников.

Грани правильного пентагондодекаэдра имеют обобщенные индексы типа $\{0\,h\tau\,h\}$, где параметр $\tau = (\sqrt{5}+1)/2$ (см. §2.12 и Приложение 2). Собственная симметрия грани — C_{5v}.

Оси 5-го порядка проходят через центры взаимно параллельных граней, оси 3-го порядка соединяют взаимно противоположные вершины додекаэдра, оси 2-го порядка проходят через середины ребер.

Если расположить исходную грань перпендикулярно какой-либо оси 3-го порядка, то образуется *икосаэдр* (точка *2* на рис. 3.48). Икосаэдр имеет 20 граней, каждая из которых представляет собой правильный треугольник, 12 вершин и 30 ребер (см. рис. 2.13*д*). Группа Y_h содержит в качестве подгруппы группу T_h. Это приводит

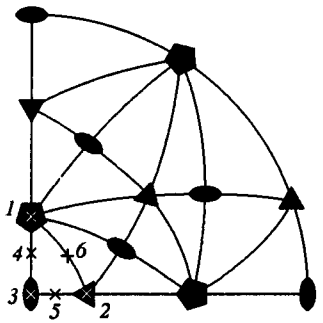


Рис. 3.48. Стереографическая проекция частных простых форм икосаэдрических точечных групп

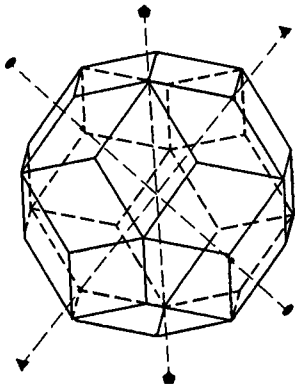


Рис. 3.49. Ромбический триаконтаэдр

к тому, что из 20 граней икосаэдра 8 имеют индексы типа $\{111\}$. Остальные 12 граней имеют индексы типа $\{h\,0\,\tau^2\,h\}$. Все грани икосаэдра обладают собственной симметрией C_{3v}. Оси 5-го порядка соединяют взаимно противоположные вершины икосаэдра, оси 3-го порядка проходят через центры взаимно параллельных треугольных граней, оси 2-го порядка проходят через середины ребер икосаэдра.

Теперь сориентируем исходную грань перпендикулярно любой оси 2-го порядка и получим еще одну частную простую форму, которая называется *ромбический триаконтаэдр* (точка *3* на рис. 3.48). Этот многогранник имеет 30 граней в форме ромба, 32 вершины и 60 ребер (рис. 3.49). При данной установке 6 граней имеют обобщенные индексы типа $\{001\}$, остальные 24 — типа $\{h\tau^2 h\tau h\}$. Грани триаконтаэдра имеют собственную симметрию C_{2v}. В 12-ти вершинах (которые являются точками выхода осей

5-го порядка) сходятся по 5 граней, в остальных 20-ти вершинах (в точках выхода осей 3-го порядка) сходится по 3 грани. Оси 2-го порядка, естественно, проходят через центры граней. Каждому из шести направлений типа $\langle h0\tau h\rangle$ параллельны десять ребер ромбического триаконтаэдра.

Простые формы, перечисленные ниже, можно назвать переходными по аналогии с соответствующими простыми формами кубической сингонии.

Расположим исходную грань таким образом, чтобы ее нормаль не совпадала ни с одной осью симметрии, но лежала в некоторой плоскости симметрии группы Y_h. При этом возможны три варианта ориентации нормали, обозначенные на рис. 3.48 цифрами *4*, *5*, *6*.

Если нормаль исходной грани отклоняется от положения *1* и переходит в положение *4* (рис. 3.48), то на гранях правильного до-

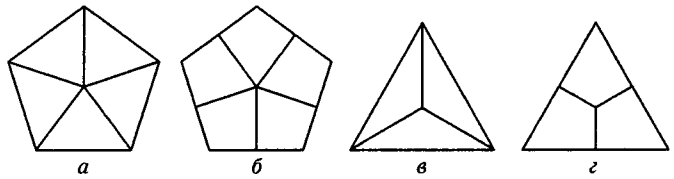


Рис. 3.50. Виды крыш на гранях правильного пентагондодекаэдра (*а*, *б*) и (*в*, *г*), порождающие икосаэдрические частные простые формы:

а — пирамидальный додекаэдр (положение *4* на рис. 3.48), *в* — пирамидальный икосаэдр (положение *5* на рис. 3.48), *б*, *г* — триаксис-икосаэдр (положение *6* на рис. 3.48)

декаэдра образуются пятискатные крыши, изображенные на рис. 3.50*а*, и мы получаем частную простую форму — *пирамидальный додекаэдр* (рис. 3.51).

Пирамидальный додекаэдр имеет 60 граней, 32 вершины и 90 ребер. Все его грани — равнобедренные треугольники с собственной симметрией C_S. В 12-ти вершинах (в точках выхода осей 5-го порядка) сходятся по 5 граней, в остальных 20-ти вершинах (в точках выхода осей 3-го порядка) сходятся по 6 граней.

Теперь сместим нормаль исходной грани из положения *2* на рис. 3.48 в положение *5*. При этом на гранях икосаэдра образуются трехскатные крыши, показанные на рис. 3.50*в*, и возникает новая частная простая форма — *пирамидальный икосаэдр* (рис. 3.52).

Этот многогранник также имеет 60 граней, 32 вершины и 90 ребер, и также его грани — равнобедренные треугольники с собственной симметрией C_S. Однако топологически он отличается от пирамидального додекаэдра. В 12-ти его вершинах (в точках выхода осей 5-го порядка) сходятся по 10 граней, в остальных 20-ти вершинах (в точках выхода осей 3-го порядка) сходятся по 3 грани.

Пусть теперь нормаль исходной грани находится в положение *6* на рис. 3.48. Это соответствует возникновению крыш вида 3.49*б*

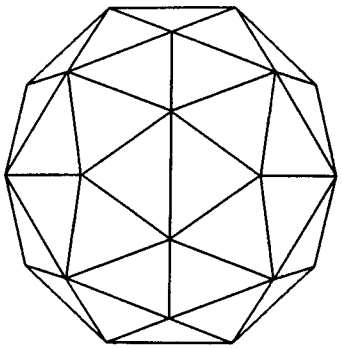


Рис. 3.51. Пирамидальный додекаэдр

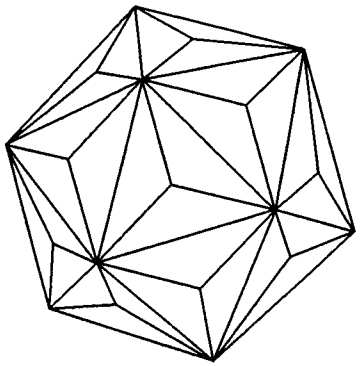


Рис. 3.52. Пирамидальный икосаэдр

на гранях додекаэдра и крыш вида 3.49*г* на гранях икосаэдра. При этом образуется еще одна частная простая форма: *триаксис-икосаэдр* (см. рис. 3.53).

Этот многогранник имеет 60 граней, 62 вершины и 120 ребер. Грани — неправильные четырехугольники с собственной симметрией C_S. Каждая вершина данного многогранника совпадает с

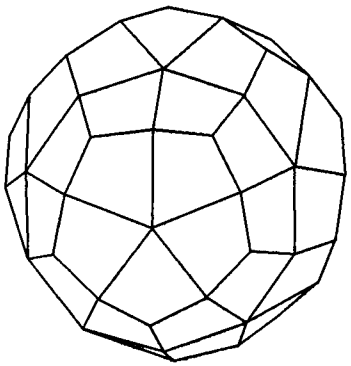


Рис. 3.53. Триаксис-икосаэдр

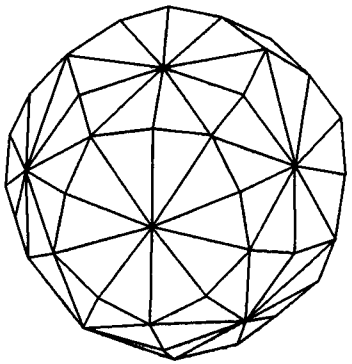


Рис. 3.54. Гексакис-икосаэдр

выходом какой-либо оси симметрии. В 12-ти вершинах (в точках выхода осей 5-го порядка) сходятся по 5 граней, в 20-ти вершинах (в точках выхода осей 3-го порядка) сходятся по 3 грани. В 30-ти вершинах (в точках выхода осей 2-го порядка) сходятся по 4 грани.

Пусть, наконец, нормаль задающей грани находится в общем положении (расположена вне всех плоскостей отражения). Размножение исходной грани всеми операциями симметрии дает общую простую форму группы Y_h — *гексакис-икосаэдр* (рис. 3.54).

Этот 120-гранник имеет 180 ребер и 62 вершины. Грани этой простой формы — неправильные треугольники с собственной симметрией C_1. Все вершины многогранника совпадают с выходами осей симметрии. В 12-ти вершинах (т. е. в точках выхода осей 5-го порядка) сходятся по 10 граней, в 20-ти вершинах (в точках выхода осей 3-го порядка) сходятся по 6 граней, в 30-ти вершинах (в точках выхода осей 2-го порядка) сходятся по 4 грани.

Теперь перейдем к простым формам точечной группы Y. При ориентации исходной грани перпендикулярно оси 5-го, 3-го и 2-го порядков образуются частные простые формы группы Y — правильный додекаэдр, икосаэдр и ромбический триаконтаэдр соответственно. Однако из-за отсутствия в групповом множестве группы Y плоскостей отражения, грани перечисленных многогранников будут иметь собственную симметрию C_5, C_3 и C_2 соответственно.

Частными простыми формами группы Y являются пирамидальный додекаэдр, пирамидальный икосаэдр и триаксис-икосаэдр.

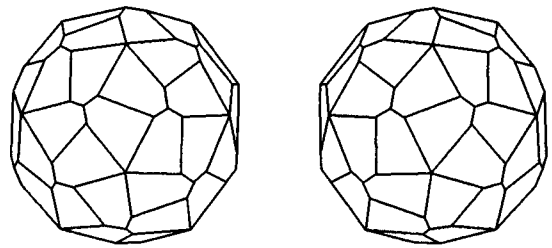


Рис. 3.55. Энантиоморфные пентагональные пентагон-изоэдры

В группе Y они образуются за счет равнонаклонного положения исходной грани относительно направлений осей симметрии. Собственная симметрия граней этих простых форм — C_1.

Общей простой формой группы Y является 60-гранник, который называют *пентагональный пентагон-изоэдр*. Этот многогранник имеет 150 ребер и 92 вершины. Отсутствие центра инверсии в группе Y обусловливает существование энантиоморфных многогранников — правого и левого (рис. 3.55). В каждой вершине сходятся или 5 граней, или 3 грани. Грань данной простой формы представляет собой неправильный пятиугольник.

3.7. Различие одинаковых простых форм в разных точечных группах симметрии

Мы видели, что довольно часто одна и та же простая форма реализуется в кристаллах с разными точечными группами симметрии. Так, например, куб характерен для всех пяти точечных кристаллографических групп кубической сингонии. Выясним вопрос, чем симметрийно и физически различаются между собой кристаллические многогранники одинаковой внешней формы, но различающиеся по способу построения.

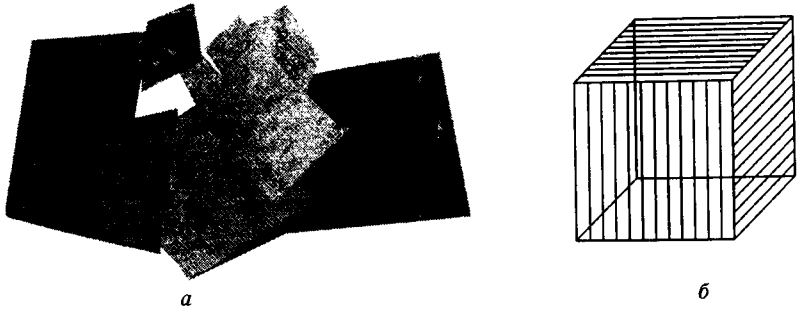
Рассмотрим в качестве примера действие каждой из кристаллографических групп кубической сингонии на множестве одинаковых граней в виде квадратов, перпендикулярных одной из осей координат кристаллографической системы. В кубической сингонии перпендикулярно координатным осям располагаются оси симметрии 4-го или 2-го порядка. Следовательно, во всех случаях куб можно представить как частную орбиту той кристаллографической группы, с помощью которой он был получен. Однако общая симметрия куба — O_h, следовательно, в группах O, T, T_d и T_h куб представляет собой частную нехарактеристическую орбиту.

Как мы уже видели, частные и нехарактеристические орбиты предполагают некоторую минимальную симметрию элементов орбиты (наличие нетривиальной группы стабилизатора в группе G и ее надгруппе $T \supset G$). В группе O_h собственная симметрия грани куба — C_{4v}. Следовательно, куб в кубической сингонии будет иметь симметрию O_h лишь в том случае, если собственная симметрия грани — C_{4v}. Если же группа симметрии грани куба ниже, чем C_{4v}, то симметрия куба будет соответствовать одной из подгрупп группы O_h. Следует заметить, что собственная симметрия грани куба не может быть ниже, чем C_2.

Чисто геометрически «понизить» симметрию грани куба как части плоскости невозможно. Для этого необходимо рассматривать какие-либо негеометрические, в частности физические, свойства грани. Отражением таких свойств часто являются фигуры травления на гранях реальных кристаллов. Фигурами травления обычно называют природные или искусственно полученные ямки, борозды, наросты и другие морфологические особенности граней кристаллических многогранников, которые получаются, например, при растворении кристаллов. Фигуры травления отражают, в частности, анизотропию и симметрию термодинамических функций на грани кристалла и, следовательно, анизотропию скорости растворения данной грани кристалла. Хорошо известна, например, «штриховка» граней куба кристаллов пирита FeS_2 (с точечной симметрией T_h), схематически показанная на рис. 3.56.

Из рис. 3.56 видно, что симметрия естественных борозд (штрихов) на гранях соответствует симметрии грани куба C_{2v} в группе

T_h, а расположение штрихов на разных гранях куба отвечает симметрии относительно поворотной оси 3-го порядка.



а *б*

Рис. 3.56. Естественная «штриховка» на гранях кристалла пирита:

Природные кристаллы (*а*) и схематическое изображение штриховки на гранях кристаллического многогранника (*б*)

Таким образом, для того чтобы различить кубы, имеющих разную симметрию, следует определить симметрию каждой грани какими-либо физико-химическими методами. Условно симметрию совокупности физико-химических свойств грани обычно изображают штриховкой, которая соответствует собственной симметрии

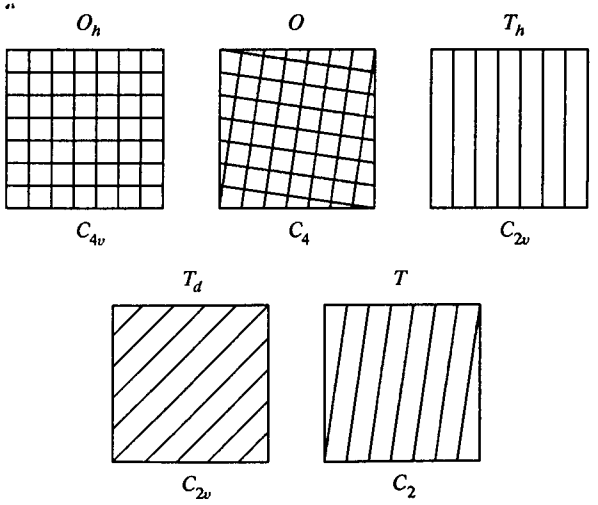


Рис. 3.57. Симметрия граней кубов в разных точечных группах кубической сингонии:

Над изображением грани стоит символ точечной группы, под изображением — символ точечной группы собственной симметрии грани

грани. На рис. 3.57 штриховкой условно показана симметрия всех пяти кубов, образующихся в точечных группах кубической сингонии.

Аналогичная картина наблюдается и для ряда других простых форм, например для октаэдров и тетраэдров. Будучи многогранниками с гладкими гранями, они могут быть получены в разных точечных группах, и только рассматривая собственную симметрию граней («штриховку»), можно различить разную точечную симметрию этих многогранников.

Рассматривая собственную симметрию граней одних и тех же простых форм в разных точечных группах симметрии, можно убедиться, что традиционно сложившаяся классификация простых форм (разделение на общие и частные) не всегда совпадает с математической классификацией орбит. В качестве примера рассмотрим n-гональные призмы в группах C_n и C_{nh}. В группе C_n группа собственной симметрии грани n-гональной призмы (группа стабилизатора, отвечающего данной грани — элементу орбиты) — C_1. В этом смысле данная орбита не является частной. Однако если грань данной n-гональной призмы гладкая, то легко убедиться, что она инвариантна также относительно группы D_{nh}, т. е. n-гональная призма с гладкими гранями отвечает нехарактеристической орбите группы C_n. Аналогичным анализом можно убедиться, что такая же n-гональная призма с гладкими гранями соответствует частной нехарактеристической орбите группы C_{nh}.

Пусть теперь грани призмы имеют полностью асимметричную штриховку. Мы видели в § 3.1, что любая орбита, элементы которой полностью асимметричны, может быть только общей. Следовательно, в группе C_n призма, грани которой имеют полностью асимметричную штриховку, отвечает общей орбите.

Глава 4

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

4.1. Решетки Бравэ

В гл. 1 мы описали кристаллическое пространство и выделили в нем совокупности физически неразличимых точек, которые назвали взаимно гомологичными. Каждую совокупность взаимно гомологичных точек можно получить из одной *произвольно заданной* точки кристаллического пространства, размножая ее всеми операциями симметрии, относительно которых инвариантно все кристаллическое пространство в целом.

Каждое бесконечное множество взаимно гомологичных точек кристаллического пространства представляет собой правильную систему точек (орбиту) группы всех изометрических преобразований симметрии кристаллического пространства. Такие группы называются *пространственными группами симметрии* и являются дискретными и бесконечными. Рассмотрение пространственных групп симметрии кристаллических пространств будет проведено в данной главе.

В соответствии с определением кристаллического пространства (см. § 1.1) среди *каждой* совокупности взаимно гомологичных точек кристаллического пространства существует подмножество, состоящее из точек, которые могут быть получены из одной всеми трансляциями решетки. Эти точки представляют собой множество узлов кристаллической решетки, которое инвариантно относительно всех трансляций кристаллической решетки. Это означает, что пространственная группа содержит подгруппы, элементами которых являются трансляции решетки.

Приступая к исследованию свойств симметрии кристаллического пространства, рассмотрим сначала точечную симметрию совокупности узлов кристаллических решеток и их геометрические особенности. Подчеркнем еще раз, что поскольку множество узлов решетки является всего лишь подмножеством всех взаимно гомологичных точек кристаллического пространства, симметрия кристаллической решетки в общем случае не совпадает с симметрией кристаллического пространства или с симметрией атомной структуры, характерной для конкретного кристалла.

Перейдем к непосредственному рассмотрению симметрии и геометрических особенностей кристаллических решеток.

Под *точечной симметрией кристаллической решетки* мы будем понимать множество всех *точечных* операций симметрии, относительно которых инвариантна решетка как совокупность векторов трансляций или множество узлов. Множество всех таких преобразований образуют группу, которая называется полной точечной группой симметрии кристаллической решетки или *голоэдрической группой.*

Выберем в качестве исходной точку кристаллического пространства, в которой пересекаются элементы симметрии голоэдрической группы, и размножим эту точку всеми трансляциями кристаллической решетки. Мы получим множество узлов решетки,

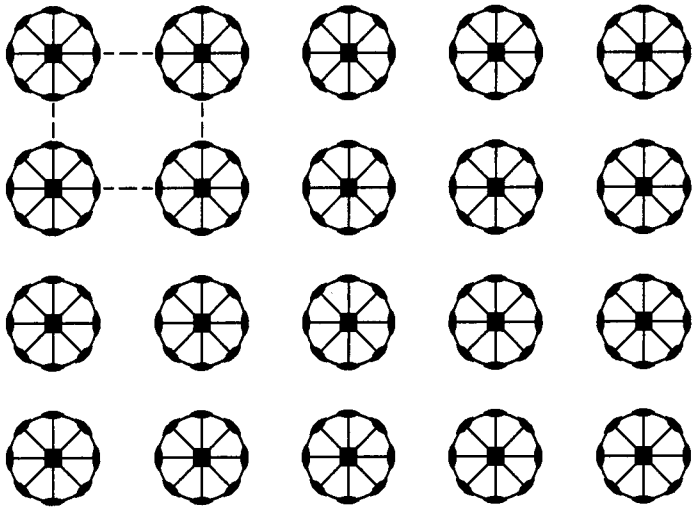


Рис. 4.1. Кристаллическая решетка с голоэдрической группой D_{4h}:
Узлы решетки выбраны в точках пересечения элементов симметрии групп точечной симметрии решетки. Выделено основание элементарной ячейки

в каждом из которых пересекаются элементы симметрии некоторой точечной группы, изоморфной голоэдрической группе. Таким образом, кристаллическую решетку можно представить в виде множества узлов — точек пересечения элементов симметрии точечных групп симметрии кристаллической решетки (рис. 4.1).

Симметрия является одной из важнейших характеристик кристаллической решетки. Однако решетки с одной и той же голоэдрической группой могут различаться взаимным расположением кратчайших трансляций относительно элементов симметрии голоэдрической группы или особых направлений в кристаллическом пространстве.

Как мы видели в гл. 1, элементарные ячейки могут быть выбраны бесконечным числом способов. Условимся выбирать элементарную ячейку в виде параллелепипеда, ребрами которого являются *базисные векторы кристаллографической системы координат*, характерной для данной сингонии (см. гл. 2). Такую элементарную ячейку будем называть элементарной *ячейкой Бравэ.* Элементарная ячейка Бравэ является универсальной геометрической характеристикой кристаллической решетки. Она может быть как примитивной, так и центрированной (см. § 1.2).

В одной и той же кристаллической решетке можно построить элементарные ячейки Бравэ, которые связаны друг с другом преобразованиями кристаллографической системы координат. Потребуем, чтобы эти преобразования сохраняли соотношения между параметрами элементарной ячейки и значения углов между базисными векторами, характерные для данной сингонии. Базисные векторы «новой» системы координат должны располагаться по таким же (хотя, возможно, и симметрично неэквивалентным) направлениям, что и базисные векторы «старой» системы координат. Такие направления, например, задаются неэквивалентными осями 2-го порядка в точечной группе D_4. Определенные выше преобразования кристаллографической системы координат мы будем называть *допустимыми для данной сингонии.* Допустимые преобразования не обязательно являются изометрическими и могут связывать элементарные ячейки с разными объемами.

Из определения ячейки Бравэ следует, что ее ребра не обязательно совпадают с кратчайшими трансляциями решетки, т. е. элементарная ячейка Бравэ может быть как примитивной, так и центрированной (см. § 1.2). Если среди всех ячеек Бравэ, связанных допустимыми преобразованиями, найдется хотя бы одна примитивная, то соответствующую ей решетку также будем называть *примитивной.* В противном случае мы имеем *центрированную решетку Бравэ.*

Будем считать кристаллические решетки *эквивалентными*, если они имеют одинаковые голоэдрические группы и если среди их ячеек Бравэ найдутся геометрически подобные с одинаковым набором центрирующих трансляций. Все взаимно неэквивалентные решетки называются *решетками Бравэ* по имени французского математика и естествоиспытателя О. Бравэ, который вывел их в 1848 г. Таким образом, решетками Бравэ называются кристаллические решетки, различающиеся точечной симметрией и расположением кратчайших трансляций относительно особых направлений.

Для примитивных решеток Бравэ можно сформулировать очевидное утверждение:

Примитивные решетки Бравэ с одинаковыми (геометрически подобными) ячейками Бравэ описываются одинаковыми голоэдрическими группами.

Как мы видели в гл. 1, на примитивную элементарную ячейку приходится в среднем один узел решетки, для центрированных элементарных ячеек это число превышает единицу, оставаясь при этом целым. Поэтому центрированные решетки Бравэ удобно характеризовать числом узлов, приходящихся на ячейку Бравэ, и их координатами. Эта характеристика обычно называется *базисом решетки Бравэ*. Базис примитивной решетки, характеризующейся одним узлом на элементарную ячейку, запишется в виде $0, 0, 0$.

В настоящем параграфе мы рассмотрим решетки Бравэ всех кристаллов, кроме гексагональных. Решетки Бравэ кристаллов, принадлежащих гексагональной сингонии, будут рассмотрены в § 4.2.

Определим все возможные голоэдрические группы и построим соответствующие ячейки Бравэ, для чего проанализируем все неэквивалентные взаимные расположения особых направлений и кратчайших трансляций. При определении голоэдрических групп учтем, что, во-первых, точечная группа симметрии решетки может быть лишь одной из точечных групп, принадлежащих данной сингонии, и, во-вторых, любая кристаллическая решетка инвариантна относительно инверсии в любом своем узле (см. § 2.5).

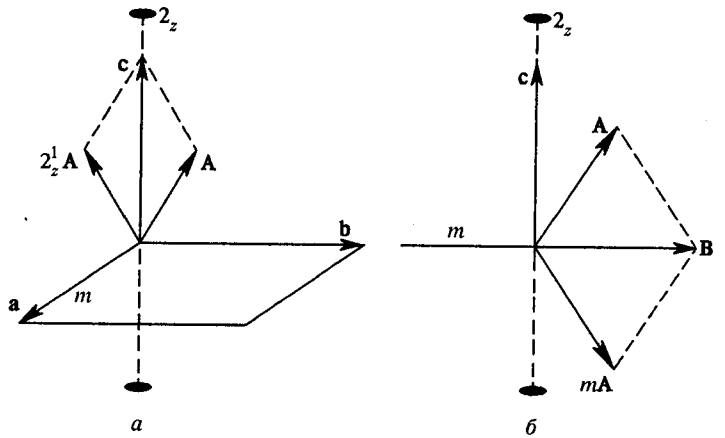
Триклинная сингония. Как известно, к триклинной сингонии относятся кристаллы с точечной симметрией C_1 и C_i. Добавляя к групповому множеству C_1 операцию инверсии, мы получим голоэдрическую точечную группу C_i. Ячейка Бравэ представляет собой параллелепипед, все ребра которого имеют в общем случае разную длину и составляют друг с другом углы, отличные от 90°. В случае триклинной сингонии в кристаллическом пространстве отсутствуют особые направления, и базисные векторы кристаллографической системы координат могут быть выбраны по любым трансляциям. Допустимыми преобразованиями системы координат будут все преобразования, которые преобразуют выбранную кристаллографическую систему координат в любую другую кристаллографическую систему. Среди элементарных ячеек, построенных на базисных векторах кристаллографических систем координат, будут и примитивные ячейки, построенные на кратчайших векторах трансляций решетки. Поэтому все триклинные решетки Бравэ примитивные. Будем обозначать их $P(C_i)$. Базисом триклинной примитивной решетки Бравэ будет $0, 0, 0$.

Моноклинная сингония. Добавляя операцию инверсии к нецентросимметричным моноклинным точечным группам симметрии C_S и C_2, мы получим, что все моноклинные решетки имеют точечную симметрию C_{2h}. Если с единственным особым направлением совпадает одна из трех взаимно некомпланарных кратчайших трансляций, то мы получим примитивную моноклинную решетку $P(C_{2h})$. Выясним теперь, как может располагаться

внутри элементарной ячейки трансляция более короткая, чем период идентичности узлового ряда, параллельного особому направлению.

Пусть с особым направлением совпадает трансляция $\mathbf{c}$, и имеется более короткая трансляция $\mathbf{A}$, лежащая внутри элементарной ячейки или на ее ребрах, или на ее гранях (рис. 4.2).

Если в решетке имеется вектор трансляции $\mathbf{A} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$, то существует и вектор трансляции $2_z^1\mathbf{A} = -x\mathbf{a} - y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$, связанный с вектором $\mathbf{A}$ поворотом вокруг оси симметрии 2-го порядка. Сумма и разность этих векторов также являются трансляциями. Складывая $\mathbf{A} + 2_z^1\mathbf{A} = 2z\mathbf{c}$, получаем вектор трансляции, коллинеарный вектору $\mathbf{c}$. Однако выше мы предположили, что вектор $\mathbf{c}$



а *б*

Рис. 4.2. К определению компонент вектора центрирующей трансляции в решетках Бравэ моноклинной сингонии:

а — вектор $\mathbf{A}$ и полученный из него поворотом вокруг оси 2-го порядка вектор $2_z^1\mathbf{A}$ в сумме дают вектор, параллельный вектору $\mathbf{c}$; *б* — вектор $\mathbf{A}$ и полученный из него отражением в плоскости симметрии m вектор $m\mathbf{A}$ в сумме дают вектор, лежащий в плоскости m

является кратчайшей трансляцией в данном направлении. Следовательно, сумма векторов $\mathbf{A} + 2_z^1\mathbf{A}$ должна быть кратна вектору $\mathbf{c}$, т. е. $2z\mathbf{c} = n\mathbf{c}$, или $2z = n$, где $n = 0, 1, 2, \ldots$ Нетрудно видеть, что если $n > 1$, то вектор $\mathbf{A}$ по модулю больше вектора $\mathbf{c}$, что противоречит принятому условию $A < c$. Следовательно, возможны два варианта: $n = 0$ и $n = 1$, что соответствует значениям $z = 0$ и $z = 1/2$.

Запишем теперь разность векторов $\mathbf{A}$ и $2_z^1\mathbf{A}$ в виде вектора $\mathbf{B} = \mathbf{A} - 2_z^1\mathbf{A} = 2x\mathbf{a} + 2y\mathbf{b}$. Это значит, что результирующий вектор $\mathbf{B}$ лежит в плоскости, перпендикулярной оси 2-го порядка. При этом он должен быть по модулю не меньше векторов $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$ (так как мы заведомо выбрали векторы $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$ кратчайшими в данной

узловой плоскости) и коллинеарен одному из векторов трансляций решетки в данной плоскости. Вектор $\mathbf{B}$ может быть также получен суммированием вектора $\mathbf{A}$ и вектора $m\mathbf{A}$, полученого отражением в плоскости симметрии m (рис. 4.2*б*). Возможны следующие варианты:

$$\begin{aligned} 2x\mathbf{a}+2y\mathbf{b}&=\mathbf{a}, \quad &\text{т.е.}\quad x=\frac{1}{2},\ y=0,\\ 2x\mathbf{a}+2y\mathbf{b}&=\mathbf{b}, \quad &\text{т.е.}\quad x=0,\ y=\frac{1}{2},\\ 2x\mathbf{a}+2y\mathbf{b}&=\mathbf{a}+\mathbf{b}, \quad &\text{т.е.}\quad x=\frac{1}{2},\ y=\frac{1}{2}. \end{aligned} \tag{4.1}$$

Отсюда следует, что дополнительные трансляции внутри элементарной ячейки могут иметь компоненты, равные лишь 0 и 1/2. Исключая трансляции, коллинеарные трансляциям $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$, получаем, что искомая дополнительная трансляция $\mathbf{A}$ может быть выражена через векторы элементарных трансляций $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ лишь следующими способами:

$$\mathbf{A}=\begin{cases} \dfrac{\mathbf{a}+\mathbf{b}}{2}\\ \dfrac{\mathbf{a}+\mathbf{c}}{2}\\ \dfrac{\mathbf{b}+\mathbf{c}}{2}\\ \dfrac{\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c}}{2} \end{cases} \tag{4.2}$$

Прежде чем анализировать найденные варианты дополнительных трансляций, определим допустимые преобразования системы координат в моноклинной сингонии. Поскольку имеется лишь одно особое направление, параллельно которому располагается вектор элементарной трансляции $\mathbf{c}$ (ось Z кристаллографической системы координат), то допустимыми преобразованиями являются любые преобразования кристаллографической системы координат, не изменяющие положение оси Z в кристаллическом пространстве.

Рассмотрим теперь все варианты расположения дополнительной трансляции внутри элементарной моноклинной ячейки и найдем неэквивалентные центрированные решетки Бравэ. Если кратчайшая трансляция $\mathbf{A}$ равна $(\mathbf{a}+\mathbf{c})/2$, то решетка Бравэ называется моноклинной *бокоцентрированной* и обозначается символом $B(C_{2h})$. Элементарная ячейка бокоцентрированной моноклинной решетки Бравэ приведена на рис. 4.3. Базис этой ячейки записывается в виде $\left(0,0,0;\ \frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right)$, где числа представляют собой координаты узлов в относительных единицах $(x/a,\ y/b,\ z/c)$.

Рассмотрим решетку $A(C_{2h})$ с дополнительной трансляцией $(\mathbf{b}+\mathbf{c})/2$. Векторы базисных трансляций $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$ выбраны по узловым рядам в плоскости, перпендикулярной особому направлению. В этой плоскости выбор и обозначение трансляций не обусловлен какими-либо симметрийными условиями, поэтому в рамках наших посылок мы можем просто переобозначить элементарные трансляции $\mathbf{a} \Leftrightarrow \mathbf{b}$ и снова получить решетку $B(C_{2h})$. Операция перестановки координатных осей X и Y в моноклинной сингонии является допустимой, следовательно, решетки $A(C_{2h})$ и $B(C_{2h})$ эквивалентны. Обычно оси координат (векторы базисных трансляций) обозначаются таким образом, чтобы получить бокоцентрированную решетку $B(C_{2h})$.

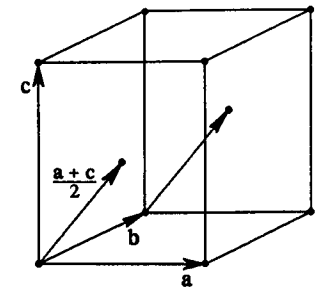


Рис. 4.3. Элементарная ячейка и центрирующие трансляции моноклинной бокоцентрированной решетки Бравэ $B(C_{2h})$

Пусть теперь вектор дополнительной трансляции имеет вид $(\mathbf{a}+\mathbf{b})/2$, т. е. располагается в плоскости векторов $\mathbf{ab}$ (рис. 4.4). Такая решетка обозначается $C(C_{2h})$ и называется *базоцентрированной*.

В этом случае мы можем перейти к новой системе координат с помощью допустимого преобразования, выбрав новые векторы базисных трансляций $\mathbf{a}'=(\mathbf{a}+\mathbf{b})/2$, $\mathbf{b}'=\mathbf{b}$, $\mathbf{c}'=\mathbf{c}$ (рис. 4.4), и получить таким образом примитивную ячейку. Следовательно, кристаллические решетки $P(C_{2h})$ и $C(C_{2h})$ взаимно эквивалентны.

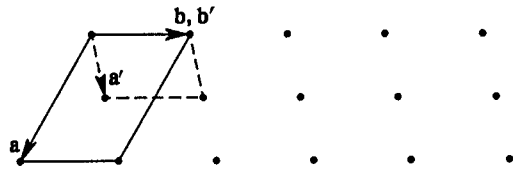


Рис. 4.4. Допустимое преобразование координат, которое иллюстрирует эквивалентность кристаллических решеток $P(C_{2h})$ и $C(C_{2h})$ в моноклинной сингонии

Рассмотрим дополнительную трансляцию $(\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c})/2$. Такая решетка называется *объемноцентрированной* и обозначается $I(C_{2h})$. На рис. 4.5 показаны новые векторы базисных трансляций $\mathbf{a}'=\mathbf{a}+\mathbf{b}$, $\mathbf{b}'=\mathbf{b}$, $\mathbf{c}'=\mathbf{c}$, которые получены допустимым преобразованием системы координат, в результате которого получается элементарная ячейка, отвечающая бокоцентрированной решетке $B(C_{2h})$.

Рассмотрим, наконец, случай, когда внутри моноклинной элементарной ячейки имеются сразу несколько более коротких, чем

c, трансляций. Их компоненты, очевидно, могут быть лишь такие же, что и перечисленные выше. Пусть такими трансляциями являются, например, $(\mathbf{a}+\mathbf{b})/2$ и $(\mathbf{a}+\mathbf{c})/2$. Их сумма $\mathbf{a}+(\mathbf{b}+\mathbf{c})/2$ также является трансляцией. Разность полученного вектора трансляции

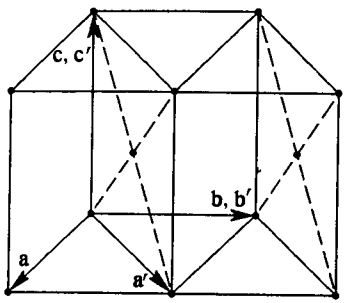


Рис. 4.5. Допустимое преобразование кристаллографической системы координат, иллюстрирующее эквивалентность объемноцентрированной $I(C_{2h})$ и бокоцентрированной $B(C_{2h})$ кристаллических решеток в моноклинной сингонии

и трансляции **a** дает нам трансляцию $(\mathbf{b}+\mathbf{c})/2$. Следовательно, если центрированы две грани моноклинной элементарной ячейки, то центрирована и третья грань. Такая кристаллическая решетка называется *гранецентрированной* и обозначается $F(C_{2h})$.

Проанализируем возможную эквивалентность моноклинной гранецентрированной решетки уже полученным. Для этого мы снова должны искать допустимые преобразования кристаллографической системы координат, которые сведут гранецентрированную элементарную ячейку к уже рассмотренным. На рис. 4.6 показано допустимое преобразование, которое сводит моноклинную F-решетку к бокоцентрированной A-решетке, которая, как мы видели, в свою очередь эквивалентна моноклинной B-решетке. Таким образом, в моноклинной сингонии имеются две решетки Бравэ — примитивная $P(C_{2h})$ и бокоцентрированная $B(C_{2h})$.

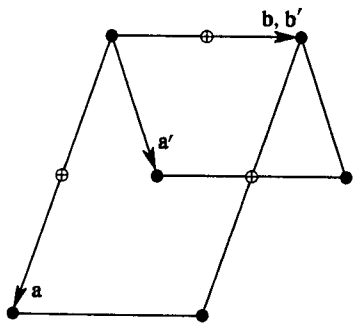


Рис. 4.6. Допустимое преобразование гранецентрированной моноклинной $F(C_{2h})$ решетки в бокоцентрированную $A(C_{2h})$ решетку:

Значком $\oplus$ показаны узлы решетки на пересечении диагоналей соответствующих граней элементарной ячейки с координатой $z = 1/2$

Заметим, что для моноклинной сингонии иногда применяется так называемая минералогическая установка, в которой параллельно особому направлению располагается ось Y кристаллографической системы координат. В этой установке бокоцентрированная решетка Бравэ будет иметь символ $C(C_{2h})$.

В ромбической сингонии голоэдрическую группу кристаллической решетки получим, добавляя к групповому множеству нецентросимметричных ромбических точечных групп C_{2v} и D_2 операцию инверсии. Непосредственно можно убедиться, что эти группы переходят в одну — D_{2h}, которая является голоэдрической для всех ромбических решеток. При этом кристаллическое пространство имеет три взаимно перпендикулярных особых направления 2-го порядка. Если с этими тремя особыми направлениями совпадают три кратчайшие трансляции, то мы получаем примитивную ромбическую решетку Бравэ $P(D_{2h})$.

Параллельно каждому особому направлению в ромбической решетке располагается ось 2-го порядка и нормаль к плоскости симметрии. Точно такие же элементы симметрии решетки были характерны для особого направления в моноклинной сингонии. Это означает, что более короткие центрирующие трансляции в ромбических решетках могут иметь такие же компоненты, что и для моноклинной сингонии. Таким образом, мы получаем ромбические бокоцентрированные решетки $A(D_{2h})$ и $B(D_{2h})$, ромбическую базоцентрированную решетку $C(D_{2h})$, ромбическую объемноцентрированную решетку $I(D_{2h})$ и ромбическую гранецентрированную решетку $F(D_{2h})$. Нетрудно видеть, что решетки A, B и C переходят друг в друга переименованием осей координат. Поскольку с осями координат совпадают одинаковые (хотя и симметрично неэквивалентные) особые направления, то такие преобразования являются допустимыми и решетки $A(D_{2h})$, $B(D_{2h})$ и $C(D_{2h})$ взаимно эквивалентны.

В отличие от моноклинных решеток, мы не можем производить других допустимых преобразований системы координат, кроме перестановки (переименования) осей, поскольку любое другое преобразование привело бы к тому, что координатные оси не совпадали с особыми направлениями. Это означает, что четыре ромбические решетки $P(D_{2h})$, $C(D_{2h})$, $F(D_{2h})$ и $I(D_{2h})$ являются разными (неэквивалентными) решетками Бравэ. Запишем их базисы:

$$P(D_{2h}) - (0,0,0);$$

$$C(D_{2h}) - \left(0,0,0;\ \frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right);$$

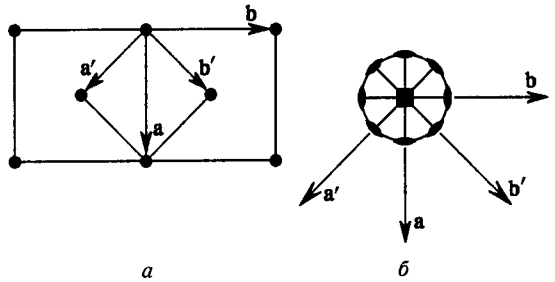
$$I(D_{2h}) - \left(0,0,0;\ \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right);$$

$$F(D_{2h}) - \left(0,0,0;\ \frac{1}{2},\frac{1}{2},0;\ \frac{1}{2},0,\frac{1}{2};\ 0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right).$$

Перейдем к рассмотрению решеток Бравэ в тетрагональной сингонии. Как и ранее, определим сначала точечную группу симметрии тетрагональной кристаллической решетки. В тетрагональной сингонии имеется 7 точечных групп симметрии — C_4, S_4, C_{4h}, C_{4v}, D_4, D_{2d} и D_{4h}. Добавляя к групповым множествам групп C_{4v}, D_4, D_{2d} операцию инверсии, мы в каждом случае будем получать группу D_{4h}. Группы C_4, S_4, C_{4h} при добавлении операции инверсии к их групповому множеству образуют группу C_{4h}. В том и в другом случае элементарная ячейка Бравэ представляет собой тетрагональную призму с симметрией D_{4h}. Таким образом, голоэдрическая группа кристаллических решеток тетрагональной сингонии —D_{4h}.

Если с особым направлением 4-го порядка и с двумя взаимно перпедикулярными (симметрично эквивалентными) особыми направлениями кристаллического пространства, лежащими в перпендикулярной оси 4-го порядка плоскости, совпадают кратчайшие трансляции, то мы получаем примитивную тетрагональную решетку Бравэ $P(D_{4h})$.

Допустимыми преобразованиями тетрагональной кристаллографической системы координат являются такие преобразования, которые оставляют на месте ось Z (особое направление 4-го порядка) и взаимно переставляют или поворачивают на 45° оси X и Y. Группа D_{4h} содержит повороты вокруг трех взаимно перпендикулярных осей 2-го порядка, следовательно, условия, накладываемые на компоненты дополнительных трансляций, такие же, как и для моноклинной и ромбической сингоний. Если центрирующая трансляция имеет вид $(\mathbf{a}+\mathbf{c})/2$, то вследствие наличия



а *б*

Рис. 4.7. Допустимое преобразование кристаллографической системы координат, преобразующее базоцентрированную тетрагональную элементарную ячейку в примитивную (*а*); особые направления, совпадающие с осями кристаллографической системы координат (*б*)

оси 4-го порядка в решетке должна быть и трансляция $(\mathbf{b}+\mathbf{c})/2$ и, как это показано для моноклинной сингонии, — трансляция $(\mathbf{a}+\mathbf{b})/2$. Следовательно, центрировка типа A или B порождает гранецентрированную решетку $F(D_{4h})$.

Пусть дополнительная трансляция имеет вид $(\mathbf{a}+\mathbf{b})/2$. Это означает, что дополнительный узел решетки располагается на середине диагонали основания тетрагональной призмы — элементарной ячейки. Вектор дополнительной трансляции совпадает с осью 2-го порядка и нормалью к плоскости симметрии решетки. Однако ось $\mathbf{a}$ (или ось $\mathbf{b}$) располагается вдоль такого же, хотя и симметрично-неэквивалентного особого направления. Поэтому допустимым преобразованием системы координат $\mathbf{a}' = (\mathbf{a}-\mathbf{b})/2$, $\mathbf{b}' = (\mathbf{a}+\mathbf{b})/2$ мы переходим к примитивной элементарной ячейке (рис. 4.7).

Нам осталось рассмотреть трансляцию $(\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c})/2$, отвечающую объемноцентрированной решетке. Из рис. 4.8 видно, что допустимым преобразованием кристаллографической системы координат $\mathbf{a}' = \mathbf{a}-\mathbf{b}$, $\mathbf{b}' = \mathbf{a}+\mathbf{b}$ мы получаем гранецентрированную решетку. Как и в предыдущих случаях, наличие центрирующих трансляций не изменяет точечную симметрию элементарной ячейки и, следовательно, всей решетки в целом.

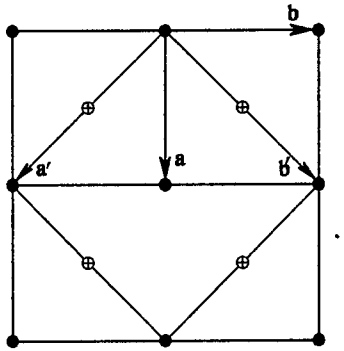


Рис. 4.8. Допустимое преобразование кристаллографической системы координат, связывающее базисные векторы тетрагональной гранецентрированной $F(D_{4h})$ и объемноцентрированной $I(D_{4h})$ решеток Бравэ:

Значком ⊕ показаны узлы решетки с координатой $z = 1/2$

Таким образом, гранецентрированная и объемноцентрированная тетрагональные решетки полностью эквивалентны. Принято выбирать оси координат таким образом, чтобы тетрагональная решетка была объемноцентрированной.

В итоге мы получили, что в тетрагональной сингонии имеются две различные решетки Бравэ — примитивная $P(D_{4h})$ и объемноцентрированная $I(D_{4h})$. Их базисы запишутся в виде $P(D_{4h}) - (0,0,0)$ и $I(D_{4h}) - (0,0,0;\ \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$.

Решетки Бравэ в группах кубической сингонии можно вывести, используя полученные результаты для ромбических и тетрагональных кристаллических решеток. Добавляя операции инверсии к групповым множествам кубических нецентросимметричных точечных групп, мы получаем группы T_h и O_h в качестве двух возможных голоэдрических групп точечной симметрии куби-

ческих решеток. Используя рассуждения, приведенные для тетрагональных решеток, мы предлагаем читателю самостоятельно убедиться, что в кубической сингонии существует одна голоэдрическая группа — O_h.

Рассматривая группу O_h в качестве группы симметрии кристаллической решетки, мы получаем, что компоненты вектора дополнительной трансляции могут принимать такие же значения, что и в решетках тетрагональной сингонии. Координатные оси, выбранные по особым направлениям 4-го порядка, могут только переобозначаться (в кристаллическом пространстве имеются только три особых направления 4-го порядка). Это приводит к тому, что гранецентрированная и объемноцентрированная решетки не могут быть сведены друг к другу посредством какого-либо допустимого преобразования системы координат (выбора новой элементарной ячейки). Следовательно, гранецентрированная и объемноцентрированная решетки в кубической сингонии существуют как две неэквивалентные решетки Бравэ.

Таким образом, мы получаем, что в кубической сингонии независимыми являются три решетки Бравэ — примитивная $P(O_h)$, гранецентрированная $F(O_h)$ и объемноцентрированная $I(O_h)$. Базисы этих решеток запишутся в виде

$$P(O_h) - (0,0,0);$$

$$I(O_h) - \left(0,0,0;\quad \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right);$$

$$F(O_h) - \left(0,0,0;\quad \frac{1}{2},\frac{1}{2},0;\quad \frac{1}{2},0,\frac{1}{2};\quad 0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right).$$

4.2. Решетки Бравэ в гексагональной сингонии

Рассмотрим теперь решетки Бравэ в гексагональных кристаллах. Как мы уже видели в гл. 2, к гексагональной сингонии относятся 12 точечных групп C_3, C_{3i}, D_3, C_{3v}, D_{3d}, C_6, C_{3h}, C_{6h}, D_6, D_{3h}, C_{6v}, D_{6h}.

Для всех групп гексагональной сингонии характерна одна и та же кристаллографическая система координат (см. § 2.11), в которой базисные векторы располагаются по ребрам прямой призмы с ромбом в основании, углы которого равны 60° и 120°. Можно убедиться, что все примитивные решетки Бравэ в гексагональной сингонии имеют одну и ту же голоэдрическую группу D_{6h}. Заметим, что в данном случае симметрия элементарной ячейки Бравэ (D_{2h}) не совпадает с группой полной симметрии решетки — голоэдрической группой.

Для анализа возможных центрировок рассмотрим гексагональные группы, содержащие ось 6-го порядка: C_6, C_{6h}, D_6, C_{6v}, D_{6h}.

Выясним возможность наличия центрированных решеток в перечисленных группах. Циклическая группа, отвечающая оси 6-го порядка, содержит подгруппу поворотов вокруг оси 2-го порядка. Следовательно, как и в моноклинной сингонии, дополнительные трансляции могут иметь компоненты, равные лишь 1/2 и 0. Дополнительная трансляция $(\mathbf{a}+\mathbf{c})/2$, размножаясь осью 6-го порядка, породит трансляции $(-\mathbf{b}+\mathbf{c})/2$, $(-\mathbf{a}-\mathbf{b}+\mathbf{c})/2$, $(-\mathbf{a}+\mathbf{c})/2$,

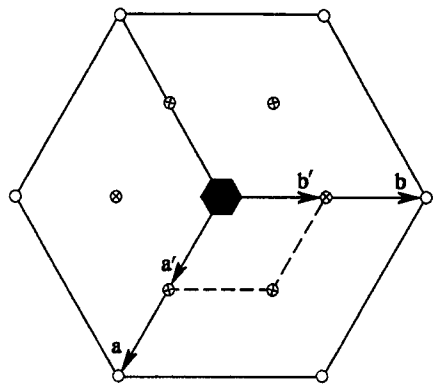


Рис. 4.9. Эквивалентность центрированных и примитивных решеток с голоэдрической группой D_{6h}:

Значком ⊗ показаны узлы кристаллической решетки с координатой $z = 1/2$

$(\mathbf{b}+\mathbf{c})/2$ и $(\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c})/2$. Это приведет к одновременной центрировке всех боковых граней, а также телесной диагонали элементарной ячейки (рис. 4.9).

Наличие указанной дополнительной трансляции, помимо центрировок граней и телесной диагонали, приводит к появлению трансляций, равных половинам трансляций $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$. Их можно получить, например, разностью трансляций $(\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c})/2-(\mathbf{b}+\mathbf{c})/2 = \mathbf{a}/2$; $(-\mathbf{a}+\mathbf{c})/2-(-\mathbf{a}-\mathbf{b}+\mathbf{c})/2 = \mathbf{b}/2$. Это означает, что мы можем выбрать примитивную элементарную ячейку с базисными векторами $\mathbf{a}' = \mathbf{a}/2$ и $\mathbf{b}' = \mathbf{b}/2$ так, как показано штрихом на рис. 4.9. Отсюда следует, что все центрированные решетки с симметрией D_{6h} эквивалентны примитивной решетке $P(D_{6h})$.

Рассмотрим теперь гексагональные кристаллы, точечные группы симметрии которых не содержат повороты вокруг оси 6-го порядка. Проанализируем ограничения, которые накладывают на дополнительные центрирующие трансляции повороты вокруг оси симметрии 3-го порядка.

Рассмотрим кристаллическую решетку с симметрией D_{3d}. Пусть вектор $\mathbf{A} = x\mathbf{a}+y\mathbf{b}+z\mathbf{c}$ — вектор трансляции, не совпадающей с особым направлением, и более короткий, чем вектор $\mathbf{c}$. Тогда мы

можем построить еще два вектора трансляций, **B** и **C**, которые получаются поворотом вектора **A** вокруг оси 3-го порядка. Компоненты этих векторов могут быть найдены с помощью известных матриц поворота вокруг оси 3-го порядка:

$$\mathbf{B} = -y\mathbf{a} + (x-y)\mathbf{b} + z\mathbf{c}, \quad \mathbf{C} = (y-x)\mathbf{a} - x\mathbf{b} + z\mathbf{c}. \qquad (4.3)$$

Сумма векторов **A**, **B**, **C** также должна быть равна какой-либо трансляции решетки. Запишем

$$\mathbf{A}+\mathbf{B}+\mathbf{C} = (x-y+y-x)\mathbf{a} + (y+x-y-x)\mathbf{b} + \\ + (z+z+z)\mathbf{c} = 3z\mathbf{c}. \qquad (4.4)$$

Отсюда следует, что компонента z вектора дополнительной трансляции может быть лишь кратна 1/3, т. е. $z = 0, 1/3, 2/3, 3/3, \ldots$ Значения $z > 2/3$ противоречат условию, что трансляция **A** короче трансляции **c**, поэтому координата z может принимать лишь значения 0, 1/3 и 2/3.

Для нахождения двух других возможных компонент дополнительной трансляции воспользуемся тем свойством, что утроенная

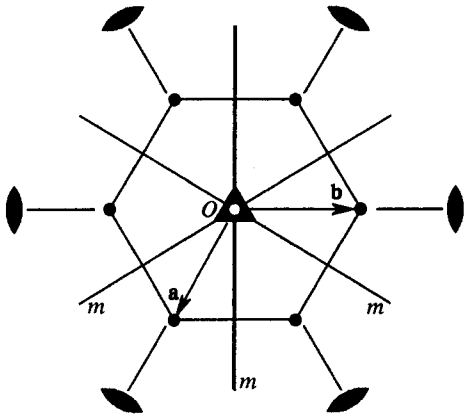


Рис. 4.10. Расположение элементов точечной симметрии группы D_{3d} относительно узлов гексагональной кристаллической решетки

дополнительная трансляция равна некоторой трансляции решетки с целочисленными компонентами, т. е.

$$3\mathbf{A} = 3x\mathbf{a} + 3y\mathbf{b} + \mathbf{c}.$$

Отсюда следует, что компоненты x и y дополнительной трансляции также должны быть кратны 1/3.

Расположение элементов симметрии группы D_{3d} относительно узлов гексагональной кристаллической решетки представлено на рис. 4.10.

В точке O пересекаются инверсионная ось 3-го порядка (содержащая ось 3-го порядка), плоскости симметрии и поворотные оси симметрии 2-го порядка, расположенные по нормалям к плоскостям симметрии. Зафиксируем в этой точке некоторый узел кристаллической решетки. Тогда конец вектора дополнительной трансляции должен находиться в эквивалентной точке, в которой пересекаются точно такие же элементы симметрии.

При этом вектор дополнительной трансляции должен преобразовывать элементы симметрии в себя или в эквивалентные. Однако поскольку вектор трансляции не лежит ни в одной координатной плоскости гексагональной системы, то он может лежать только в одной из плоскостей симметрии. Учитывая найденные возможные значения компонент вектора дополнительной трансляции, получаем, что вектор **A** можно записать в виде

$$\mathbf{A} = \frac{2}{3}\mathbf{a} + \frac{1}{3}\mathbf{b} + \frac{1}{3}\mathbf{c}. \qquad (4.5)$$

Удвоенный и утроенный векторы этой трансляции равны соответственно:

$$2\mathbf{A} = \frac{4}{3}\mathbf{a} + \frac{2}{3}\mathbf{b} + \frac{2}{3}\mathbf{c}, \quad 3\mathbf{A} = 2\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}. \qquad (4.6)$$

Аналогично можно получить векторы трансляций, лежащие в других плоскостях симметрии и связанные с трансляцией **A** операциями поворота вокруг оси 3-го порядка (рис. 4.11):

$$\mathbf{A}' = -\frac{1}{3}\mathbf{a} + \frac{1}{3}\mathbf{b} + \frac{1}{3}\mathbf{c}, \quad \mathbf{A}'' = -\frac{1}{3}\mathbf{a} - \frac{2}{3}\mathbf{b} + \frac{1}{3}\mathbf{c}. \qquad (4.7)$$

Рассмотрим кристаллы с точечной симметрией C_{3h} и D_{3h}, группа симметрии которых содержит плоскости, перпендикулярные оси

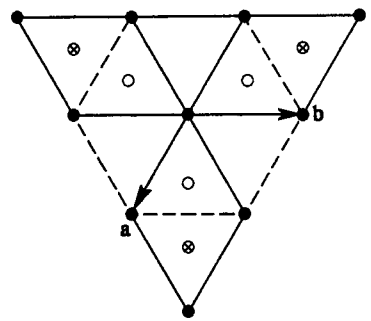


Рис. 4.11. Расположение дополнительных узлов в дважды центрированной гексагональной решетке:

Светлым кружком обозначены узлы решетки, расположенные на $z = 1/3$, значком ⊗ — узлы, расположенные на $z = 2/3$

3-го порядка. Центрирующая трансляция $\mathbf{A} = (2/3)\mathbf{a} + (1/3)\mathbf{b} + (1/3)\mathbf{c}$ этой плоскостью преобразуется в другую трансляцию

$\mathbf{A}' = (2/3)\mathbf{a} + (1/3)\mathbf{b} - (1/3)\mathbf{c}$. Разность этих трансляций равна $\mathbf{A} - \mathbf{A}' = (2/3)\mathbf{c}$. Это означает, что существует трансляция решетки, коллинеарная $\mathbf{c}$ и более короткая, чем $\mathbf{c}$. Это противоречит условию, мы выбрали в качестве базисной трансляции самую короткую трансляцию из узлового ряда, параллельного $\mathbf{c}$. Таким образом, для кристаллов с точечной симметрией C_{3h} и D_{3h} возможна лишь примитивная решетка Бравэ.

Для точечных групп C_3, C_{3i}, D_3, C_{3v}, являющихся подгруппами группы D_{3d}, можно повторить все рассуждения, проведенные для группы D_{3d}, и получить, что для них также могут быть характерны дополнительные трансляции. Голоэдрическая группа таких решеток для кристаллов с точечной симметрией C_3, C_{3i}, D_3, C_{3v} может быть получена, если принять во внимание, что кристаллическая решетка центросимметрична, а полученная решетка обладает симметрией плоскости, параллельной оси 3-го (6-го) порядка (рис. 4.11). Добавляя эти операции симметрии к групповым множествам групп C_3, C_{3i}, D_3, C_{3v}, мы получим голоэдрическую группу D_{3d}.

Гексагональная решетка Бравэ с центрирующими трансляциями

$$\frac{2}{3}\mathbf{a} + \frac{1}{3}\mathbf{b} + \frac{1}{3}\mathbf{c} \quad \text{и} \quad \frac{1}{3}\mathbf{a} + \frac{2}{3}\mathbf{b} + \frac{2}{3}\mathbf{c}$$

называется *дважды центрированной гексагональной* решеткой и обозначается символом $R(D_{3d})$.

Таким образом, для всех кристаллов гексагональной сингонии существует примитивная решетка Бравэ $P(D_{6h})$, а для групп C_3, C_{3i}, D_3, C_{3v}, D_{3d} может также существовать *дважды центрированная гексагональная* решетка $R(D_{3d})$ с базисом $(0,0,0;\ \frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3};\ \frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{3})$.

4.3. Соотношения между примитивными и центрированными элементарными ячейками

В предыдущих параграфах мы получили 14 кристаллических решеток Бравэ, различающихся по точечной симметрии и по взаимному расположению кратчайших трансляций и особых направлений. При этом решеток, различающихся только по точечной симметрии (голоэдрической группе), оказалось только семь. Перечислим еще раз голоэдрические группы решеток Бравэ: C_i, C_{2h}, D_{2h}, D_{4h}, D_{6h}, D_{3d}, O_h.

Рассмотрим соотношение между примитивными элементарными ячейками и ячейками Бравэ в разных решетках Бравэ. Как мы уже видели в гл. 1, в любой решетке можно выбрать ребра элементарного параллелепипеда так, что он будет примитивным.

В триклинной сингонии можно выбрать бесконечно много примитивных параллелепипедов, и их симметрия будет совпадать с симметрией решетки в целом. В центрированных решетках моноклинной сингонии можно выбрать элементарные трансляции

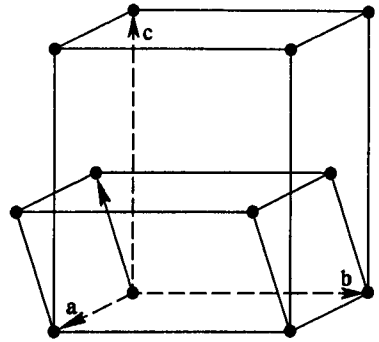


Рис. 4.12. Бокоцентрированная и примитивная элементарные ячейки в бокоцентрированной моноклинной решетке Бравэ

по кратчайшим и получить примитивную элементарную ячейку, между ребрами которой не будет прямых углов (рис. 4.12).

Ячейка Бравэ моноклинной бокоцентрированной решетки Бравэ имеет точечную симметрию C_{2h}. Эта группа совпадает с голоэдрической группой симметрии всей решетки в целом. Примитивная элементарная ячейка для той же решетки Бравэ представляет собой косой параллелепипед и имеет объем вдвое меньший, чем центрированная. Точечная симметрия примитивной ячейки — C_i, которая не совпадает с голоэдрической группой. Аналогично, всегда можно выбрать примитивную ячейку в других центрированных решетках, и в общем случае ее симметрия будет ниже, чем симметрия решетки в целом.

Рассмотрим более подробно дважды центрированную гексагональную решетку. Построим три соседние элементарные ячейки Бравэ в ромбоэдрической решетке (рис. 4.13.)

Примитивную ячейку можно построить, например, следующим образом. Зафиксируем начальный узел (центр шестиугольника на рис. 4.13*а*) и проведем из него три вектора трансляций в три ближайших центрирующих узла, которые имеют одинаковые координаты $z = 1/3$ (зачерненные кружочки на рис. 4.13*а*). Каждый из этих узлов соединим векторами трансляций с тремя ближайшими центрирующими узлами, координаты z которых равны 2/3 (светлые кружочки на рис. 4.13*а*), причем каждый узел с координатой $z = 1/3$ соединяется с двумя узлами с координатами $z = 2/3$ (рис. 4.13*б*). Далее три узла с координатами $z = 2/3$ соединяются с узлом, индексы которого равны [[001]]. Если построить много-

гранник на построенных векторах как на ребрах, то мы получим ромбоэдр. Внутри этого ромбоэдра нет узлов, и в этом смысле он является примитивным.

Примитивная ромбоэдрическая ячейка характеризуется равными по модулю векторами $\mathbf{a}_R$, $\mathbf{b}_R$, $\mathbf{c}_R$ и равными углами между ними, но не равными 90°. Форма ромбов граней определяется отношением a/c.

Часто для описания кристаллических структур с ромбоэдрическими решетками используется кристаллографическая система координат, базисными векторами которой являются векторы $\mathbf{a}_R$,

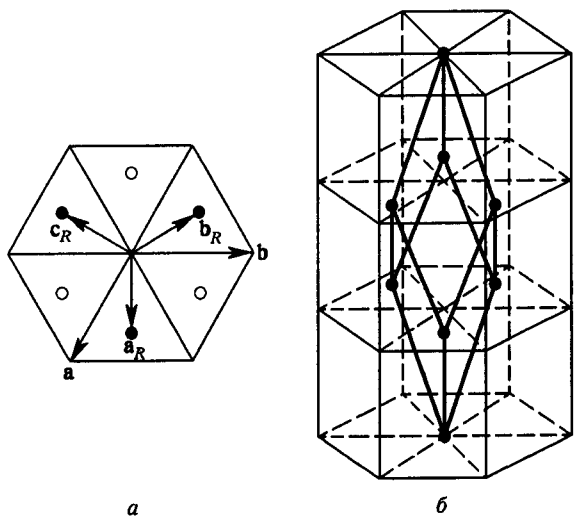


Рис. 4.13. Схема образования примитивной ромбоэдрической ячейки из дважды центрированной гексагональной элементарной ячейки Бравэ:

а — схема расположения центрирующих узлов в трех соседних гексагональных элементарных ячейках. Зачерненные узлы лежат на высоте 1/3, светлые — на высоте 2/3; *б* — построение примитивной ячейки — ромбоэдра

$\mathbf{b}_R$, $\mathbf{c}_R$. Такая система координат называется ромбоэдрической. Пользуясь рис. 4.13, можно установить связь между базисными векторами гексагональной и ромбоэдрической систем координат:

$$\mathbf{a} = \mathbf{a}_R - \mathbf{b}_R, \quad \mathbf{b} = \mathbf{b}_R - \mathbf{c}_R, \quad \mathbf{c} = \mathbf{a}_R + \mathbf{b}_R + \mathbf{c}_R. \qquad (4.8)$$

Как мы видели, дважды центрированная гексагональная решетка Бравэ характерна лишь для пяти точечных групп гексагональной сингонии. В связи с этим все группы гексагональной сингонии делят на две подсингонии — собственно гексагональную и тригональную (ромбоэдрическую). К гексагональной сингонии относятся кристаллы, характеризующиеся точечными группами C_6, C_{3h}, C_{6h}, D_6, D_{3h}, C_{6v}, D_{6h}, к тригональной — C_3, C_{3i}, D_3, C_{3v}, D_{3d}.

Ромбоэдр в качестве примитивной элементарной ячейки характерен не только для гексагональных кристаллов. Рассмотрим кубический кристалл с гранецентрированной решеткой Бравэ (рис. 4.14). Перейти к примитивной элементарной ячейке можно, выбрав в качестве ее ребер трансляции, соединяющие начальный

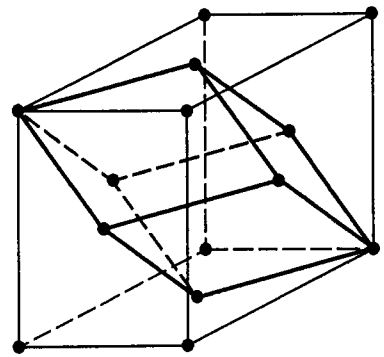


Рис. 4.14. Ячейка Бравэ (куб) и примитивная ячейка (ромбоэдр) для гранецентрированной кубической решетки Бравэ

узел с центрирующими узлами ячейки Бравэ. При этом телесная диагональ ромбоэдра совпадает с соответствующей телесной диагональю куба.

В группе симметрии ромбоэдра D_{3d} ось 3-го порядка совпадает с соответствующей осью 3-го порядка кубической ячейки Бравэ, а плоскости симметрии совпадают с плоскостями, проходящими через пары диагоналей граней куба. Такой аспект описания гранецентрированной кубической решетки иногда используется при описании плотноупакованных структур (см. гл. 5).

4.4. Операторный метод описания операций симметрии кристаллического пространства

Мы приступаем к изучению симметрии атомных структур кристаллов. Для математического описания этих структур в § 1.1 было введено понятие кристаллического пространства, точки которого, вообще говоря, не гомологичны. Полный набор операций симметрии кристаллического пространства содержит операции точечной симметрии, операции трансляционной симметрии и их комбинации. При комбинации точечных операций симметрии и трансляций возникают новые операции симметрии, в общем случае не оставляющие неподвижными ни одной точки кристаллического пространства.

Известно, что любую изометрическую операцию преобразования пространства можно представить в виде совокупности изометрического точечного преобразования и параллельного переноса.

Введем множество операторов вида $\{\varphi|\mathbf{t}(\varphi)\}$, которые действуют на множестве радиус-векторов точек кристаллического пространства по правилу

$$\{\varphi|\mathbf{t}(\varphi)\}\mathbf{r}_i = \varphi\mathbf{r}_i + \mathbf{t}(\varphi). \tag{4.9}$$

Здесь φ — оператор, который описывает изометрическую точечную операцию, $\mathbf{t}(\varphi)$ — оператор параллельного переноса, который комбинируется с точечной операцией φ. Будем говорить, что оператор или соответствующее изометрическое преобразование (4.9) состоит из обобщенного поворота φ (сюда, помимо собственно поворотов, включаются отражения, инверсии и всевозможные их комбинации) и трансляционной компоненты $\mathbf{t}(\varphi)$.

Нетрудно видеть, что действие этого оператора моделирует любую изометрическую операцию. Если в пространстве введена кристаллографическая система координат, то операция φ может быть представлена матрицей, а вектор $\mathbf{t}(\varphi)$ задан своими компонентами. Иначе говоря, данный оператор будет представлен совокупностью квадратной матрицы и вектор-столбца. На языке введенных операторов точечным операциям симметрии будут соответствовать операторы вида $\{\varphi|0\}$, а переносам $\mathbf{t}$ — операторы $\{e|\mathbf{t}\}$, где e — тождественное преобразование.

Определим закон умножения введенных операторов. Подействуем на точку с радиус-вектором $\mathbf{r}$ последовательно двумя операторами $\{\varphi|\mathbf{t}(\varphi)\}$ и $\{\psi|\mathbf{t}(\psi)\}$:

$$\{\varphi|\mathbf{t}(\varphi)\} * \{\psi|\mathbf{t}(\psi)\}\mathbf{r} = \{\varphi|\mathbf{t}(\varphi)\} * (\psi\mathbf{r} + \mathbf{t}(\psi)) = \\ = \varphi * \psi\mathbf{r} + \varphi\mathbf{t}(\psi) + \mathbf{t}(\varphi). \tag{4.10}$$

Результирующее выражение представляет собой радиус-вектор точки, который получился из исходного $\mathbf{r}$ точечным преобразованием $\varphi*\psi$ (двумя последовательными обобщенными поворотами ψ и φ) и сложением с вектором переноса $\varphi\mathbf{t}(\psi)+\mathbf{t}(\varphi)$, состоящим из двух слагаемых. Таким образом, последовательное действие двух операторов типа (4.9) на точку пространства может быть заменено действием одного оператора вида $\{\varphi * \psi|\varphi\mathbf{t}(\psi) + \mathbf{t}(\varphi)\}$, который можно считать произведением указанных операторов. Формально можно записать:

$$\{\varphi|\mathbf{t}(\varphi)\} * \{\psi|\mathbf{t}(\psi)\} = \{\varphi * \psi|\varphi\mathbf{t}(\psi) + \mathbf{t}(\varphi)\}. \tag{4.11}$$

Теперь найдем вид оператора, обратного заданному. Согласно определению, произведение взаимно обратных операторов должно дать единичный оператор, т. е.

$$\{\varphi|\mathbf{t}(\varphi)\} * \{\varphi|\mathbf{t}(\varphi)\}^{-1} = \{e|0\}. \tag{4.12}$$

Нетрудно непосредственно убедиться, что таким обратным оператором по отношению к данному $\{\varphi|\mathbf{t}(\varphi)\}$ является следующий оператор:

$$\{\varphi|\mathbf{t}(\varphi)\}^{-1} = \{\varphi^{-1}| - \varphi^{-1}\mathbf{t}(\varphi)\}. \tag{4.13}$$

Параллельный перенос обратного оператора получается из исходного переноса воздействием обобщенного поворота φ^{-1} с последующим изменением направления вектора на противоположное.

Умножение операторов в общем случае некоммутативно. Однако существует подмножество операторов, в котором все они взаимно коммутируют. Такими операторами являются операторы вида $\{e|\mathbf{t}\}$, описывающие «чистые» переносы. Действительно,

$$\{e|\mathbf{t}_1(\varphi)\} * \{e|\mathbf{t}_2(\varphi)\} = \{e|\mathbf{t}_2(\varphi)\} * \{e|\mathbf{t}_1(\varphi)\} = \\ = \{e|\mathbf{t}_1(\varphi) + \mathbf{t}_2(\varphi)\}, \tag{4.14}$$

т. е. произведение операторов «чистых» переносов представляет собой сумму переносов и всегда коммутативно.

Из перечисленных свойств операторов следует

Теорема 4.1. *Множество всех операторов вида* $\{\varphi|\mathbf{t}(\varphi)\}$ *образует группу относительно операции умножения* $\{\varphi|\mathbf{t}(\varphi)\} * \{\psi|\mathbf{t}(\psi)\} = \{\varphi * \psi|\varphi\mathbf{t}(\psi) + \mathbf{t}(\varphi)\}$.

Доказательство. Замкнутость группового множества относительно операции умножения непосредственно следует из определения операции умножения, так как при любых $\{\varphi|\mathbf{t}(\varphi)\}$ и $\{\psi|\mathbf{t}(\psi)\}$ произведение операторов снова является оператором того же вида. Выполнение закона ассоциативности проверяется непосредственно при умножении трех разных операторов. Единичным оператором является оператор $\{e|0\}$, и, наконец, каждому оператору $\{\varphi|\mathbf{t}(\varphi)\}$ соответствует обратный $\{\varphi^{-1}| - \varphi^{-1}\mathbf{t}(\varphi)\}$.

Итак, мы получили, что множество всех возможных операторов типа $\{\varphi|\mathbf{t}(\varphi)\}$ образует группу, которой изоморфна группа всех движений трехмерного евклидова пространства. Рассмотрим некоторые ее подгруппы. Множество всех операторов вида $\{\varphi|0\}$ представляет собой группу, изоморфную группе всех изометрических преобразований сферы в себя. Ее подгруппами являются точечные, в частности, кристаллографические группы симметрии, икосаэдрические группы, предельные группы Кюри. Если φ — произвольная точечная операция, то множество всех операторов вида $\{e|\mathbf{t}\}$ изоморфно группе всех параллельных переносов евклидова пространства. Ее подгруппами являются группы трансляций решетки кристаллического пространства. Наконец, подгруппы операторов $\{\varphi|\mathbf{t}(\varphi)\}$, где φ и $\mathbf{t}(\varphi)$ — операции симметрии кристаллов (обобщенные кристаллографические повороты и трансляции),

называются *пространственными группами* и описывают симметрию атомных структур кристаллов. К исследованию пространственных групп мы сейчас и приступаем.

4.5. Операции симметрии атомных структур кристаллов. Зеркальные и скользящие отражения

Свойства введенных в предыдущем параграфе операторов позволяют перечислить и дать геометрическую интерпретацию всем возможным операциям симметрии кристаллического пространства.

Рассмотрим операции, представляющие собой сочетания отражения в плоскости и переноса, параллельного этой плоскости. Введем кристаллографическую систему координат, причем предположим для определенности, что плоскость, в которой происходит отражение, располагается перпендикулярно оси Z, а параллельный перенос $\mathbf{t}_x(m_Z)$ осуществляется параллельно оси X. Эта операция описывается оператором $\{m_Z|\mathbf{t}_x(m_Z)\}$. Умножим этот оператор на себя:

$$\{m_Z|\mathbf{t}_x(m_Z)\} * \{m_Z|\mathbf{t}_x(m_Z)\} = \{m_Z * m_Z|m_Z\mathbf{t}_x(m_Z) + \mathbf{t}_x(m_Z)\}. \tag{4.15}$$

Действие операции отражения m_Z на вектор переноса $\mathbf{t}_x(m_Z)$, параллельный этой плоскости, преобразует вектор $\mathbf{t}_x(m_Z)$ в себя. Действительно,

$$m_Z\mathbf{t}_x(m_Z) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} t(m_z) \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t(m_z) \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \tag{4.16}$$

Учитывая, что $m_Z * m_Z = e$, получаем

$$\{m_Z|\mathbf{t}_x(m_Z)\} * \{m_Z|\mathbf{t}_x(m_Z)\} = \{e|2 \cdot \mathbf{t}_x(m_Z)\}.$$

Оператор $\{e|2 \cdot \mathbf{t}_x(m_Z)\}$ описывает «чистый» перенос на удвоенный вектор $\mathbf{t}_x(m_Z)$ в направлении, параллельном оси X. Как мы видели в § 2.10, параллельно плоскости симметрии в кристаллическом пространстве всегда располагается узловая сетка. Следовательно, этот вектор переноса $\{e|2 \cdot \mathbf{t}_x(m_Z)\}$ должен быть кратен некоторой трансляции решетки, параллельной плоскости отражения, в данном случае, элементарной трансляции $\mathbf{a}$. Таким образом, вектор переноса $\mathbf{t}_x(m_Z)$ может принимать лишь значения, удовлетворяющие следующему условию:

$$2 \cdot \mathbf{t}_x(m_Z) = 0, \mathbf{a}, 2\mathbf{a}, 3\mathbf{a}, \ldots$$

или

$$\mathbf{t}_x(m_Z) = 0, \frac{\mathbf{a}}{2}, \mathbf{a}, \frac{3\mathbf{a}}{2}, \ldots \tag{4.17}$$

Значение $\mathbf{t}_x(m_Z) = 0$ соответствует оператору $\{m_Z|0\}$, который описывает точечную операцию — отражение в зеркальной плоскости симметрии, перпендикулярной оси Z. Если $\mathbf{t}_x(m_Z) = \mathbf{a}/2$, то мы получим операцию $\{m_Z|\mathbf{a}/2\}$, которая представляет собой сочетание отражения в плоскости m_Z и переноса на половину трансляции $\mathbf{a}$.

Полученная операция называется операцией *скользящего отражения*, а плоскость, относительно которой происходит отражение, называется плоскостью скользящего отражения или просто *скользящей плоскостью* (рис. 4.15).

С плоскостью скользящего отражения как с элементом симметрии ассоциирована циклическая группа. Она порождена элементом $\{m_Z|\mathbf{a}/2\}$ и содержит всевозможные его степени. Нетрудно видеть, что его четные степени представляют собой чистые трансляции $\mathbf{a}$, $2\mathbf{a}$, ..., а нечетные степени — скользящие отражения с трансляционной компонентой $\mathbf{a}/2$, $3\mathbf{a}/2$, ... Отсюда следует,

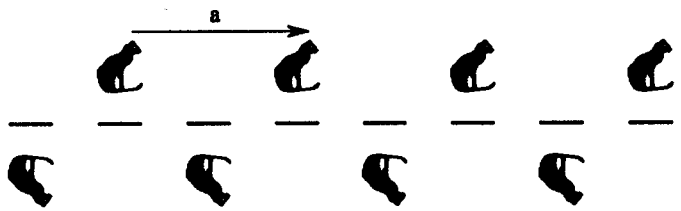


Рис. 4.15. Плоскость скользящего отражения

что *циклическая группа, соответствующая плоскости скользящего отражения, имеет бесконечный порядок.* Плоскость скользящего отражения можно считать за *элемент симметрии*, отвечающий бесконечной циклической группе, порожденной скользящим отражением. Однако в отличие от элементов симметрии, отвечающих точечным операциям симметрии, его нельзя представить состоящим из точек, неподвижных относительно связанных с данным элементом симметрических преобразований.

Очевидно, что аналогичный результат получится при любой другой ориентации вектора переноса $\mathbf{t}(m)$, если он остается параллельным плоскости отражения. При этом вектор $\mathbf{t}(m)$ всегда должен быть равен половине одной из трансляций решетки: или половине одной из элементарных трансляций $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$, или половине трансляции — диагонали грани или телесной диагонали элементарной ячейки, или половине одной из центрирующих трансляций. При данном выборе системы координат плоскости скользящего отражения обозначаются символами a, b и c в зависимости от направления вектора переноса по осям $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ и $\mathbf{c}$ соответственно.

Если вектор $\mathbf{t}(\varphi)$ равен половине одной из диагональных трансляций, то плоскость скользящего отражения называется *клиноплоскостью* и обозначается буквой n. Если же вектор $\mathbf{t}(\varphi)$ равен половине центрирующей трансляции (четверти диагональной трансляции), то такая плоскость скользящего отражения называется *алмазной* плоскостью и обозначается буквой d. Название связано с тем, что такие плоскости характерны для симметрии атомной структуры кристалла алмаза.

Ориентация скользящей плоскости описывается положением вектора ее нормали по отношению к осям кристаллографической системы координат. Так, например, символ $a(y)$ или a_y обозначает плоскость скользящего отражения, расположенную перпендикулярно оси Y кристаллографической системы координат с трансляционной компонентой, направленной вдоль оси X, т. е. $\mathbf{t}(\varphi) = \mathbf{a}/2$. Символ $n(y)$ или n_y обозначает клиноплоскость, расположенную перпендикулярно оси Y со скольжением вдоль диагональной трансляции. В данном случае трансляционная компонента плоскости равна $(\mathbf{a}+\mathbf{c})/2$.

Рассмотрим теперь операцию, представляющую собой сочетание отражения в плоскости и переноса на вектор, перпендикулярный плоскости отражения. Пусть, например, эта плоскость в кристаллографической системе координат располагается перпендикулярно оси X, и вектор переноса параллелен оси X. В операторном виде это преобразование можно записать как $\{m_X|\mathbf{t}_x(m_X)\}$. Умножим этот оператор на себя. Так как вектор $\mathbf{t}_x(m_X)$ перпендикулярен плоскости отражения m_X, то операция $m_X\mathbf{t}_x(m_X)$ дает антипараллельный вектор $-\mathbf{t}_x(m_X)$. В результате перемножения получим:

$$\{m_X|\mathbf{t}_x(m_X)\} * \{m_X|\mathbf{t}_x(m_X)\} = \{e|0\}. \qquad (4.18)$$

Это равенство показывает, что операция $\{m_X|\mathbf{t}_x(m_X)\}$ с вектором переноса $\mathbf{t}_x(m_X)$, перпендикулярным плоскости отражения, порождает циклическую группу 2-го порядка и представляет собой операцию отражения в плоскости симметрии. При этом наличие трансляционной компоненты в операции может приводить к тому, что плоскость отражения не проходит через начало кристаллографической системы координат, как это было в точечной кристаллографии. Найдем положение этой плоскости.

Как мы определили в гл. 3, элемент симметрии, отвечающий конечной циклической группе, порожденной точечной операцией симметрии, может быть представлен в виде множества точек, неподвижных относительно данной операции. В данном случае геометрическое место таких точек с координатами x_m, y_m, z_m можно

найти из следующей системы уравнений:

$$\begin{cases} -x_m + t_x(m_X) = x_m \\ y_m = y_m \\ z_m = z_m. \end{cases} \qquad (4.19)$$

Данная система имеет бесчисленное множество решений, которые можно записать в виде

$$x_m = \frac{t_x(m_X)}{2}, \quad y_m,\ z_m \text{ — произвольные числа.}$$

Таким образом, мы получили, что операция, представляющая собой сочетание отражения и переноса на вектор, перпендикулярный к плоскости отражения, эквивалентна отражению в зеркальной плоскости симметрии, расположенной от начала координат на расстоянии, равном половине вектора переноса (рис. 4.16).

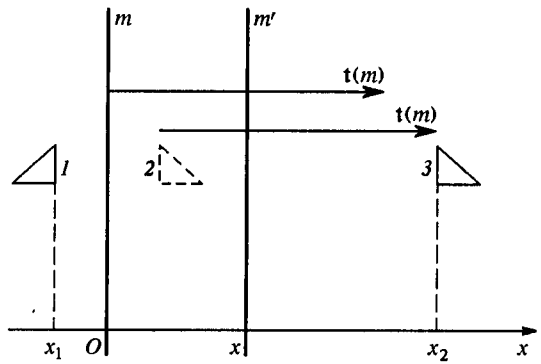


Рис. 4.16. Сочетание отражения в плоскости m и переноса на вектор $\mathbf{t}(m)$, перпендикулярного этой плоскости отражения:

Геометрическая фигура *1* с координатой x_1 отражается в плоскости симметрии m в положение *2* и смещается переносом $\mathbf{t}(m)$ в положение *3* с координатой x_2. Видно, что данное сочетание операций эквивалентно отражению в плоскости m', параллельной m и лежащей на половине вектора переноса $\mathbf{t}(m)$

Пусть теперь с отражением комбинируется перенос на вектор $\mathbf{t}$, который расположен некоторым произвольным образом по отношению к плоскости отражения. Мы можем представить его в виде суммы двух векторов — параллельного и перпендикулярного плоскости отражения. Тогда параллельная компонента в сочетании с отражением описывает операцию скользящего отражения, а перпендикулярная компонента свидетельствует о том, что плоскость отражения смещена на половину компоненты вектора $\mathbf{t}$, перпендикулярной к данной плоскости.

Докажем теорему, которая будет использоваться в дальнейшем изложении.

Теорема 4.2. *Перенос на вектор* $\mathbf{t}$ *пространства как целого может быть представлен в виде последовательного отражения в двух параллельных плоскостях, перпендикулярных вектору переноса и расположенных на расстоянии* $t/2$ *друг от друга, где* t *— модуль вектора* $\mathbf{t}$.

Доказательство. Рассмотрим последовательное отражение в параллельных плоскостях m_1 и m_2, расположенных на расстоянии $t/2$ друг от друга. Введем систему координат, начало которой находится на плоскости m_1, а ось X направлена перпендикулярно плоскостям. Тогда последовательное отражение в плоскостях можно записать в виде

$$\{m_X|\mathbf{t}\} * \{m_X|0\} = \{m_X * m_X|\mathbf{t}\} = \{e|\mathbf{t}\}.$$

Нетрудно получить, что если изменить порядок умножения операторов, то получим сдвиг пространства в обратную сторону, т. е.

$$\{m_X|0\} * \{m_X|\mathbf{t}\} = \{m_X * m_X| - \mathbf{t}\} = \{e| - \mathbf{t}\}.$$

Теорема доказана.

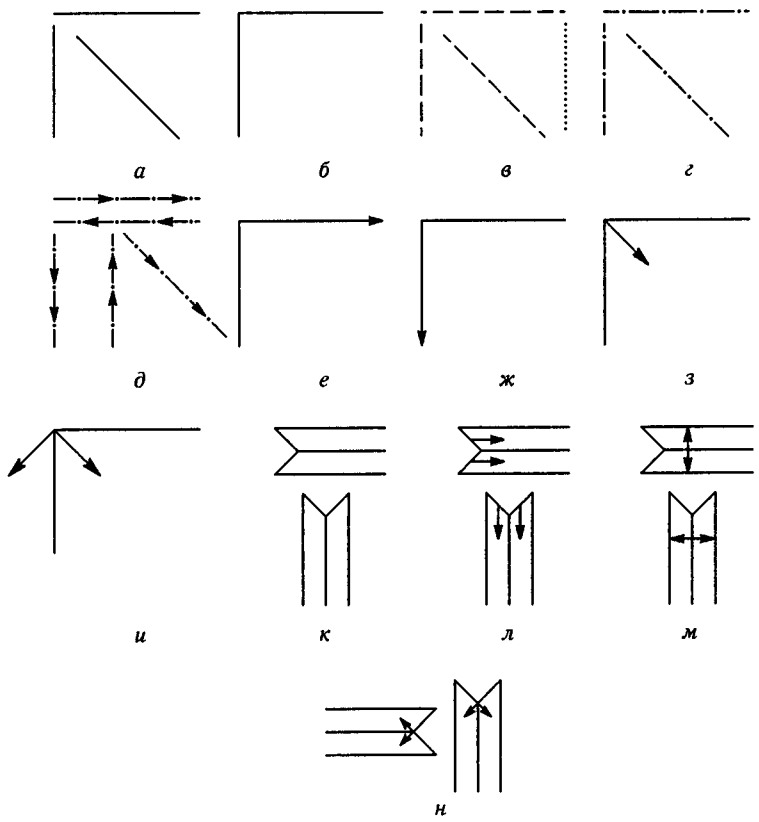


Рис. 4.17. Графические обозначения зеркальных и скользящих плоскостей симметрии:

а, *б* — зеркальные плоскости симметрии, расположенные перпендикулярно (*а*) и параллельно (*б*) плоскости чертежа; *в*, *г* — скользящие плоскости типа *a*, *b*, *n*, перпендикулярные плоскости чертежа; *д* — алмазные плоскости, перпендикулярные плоскости чертежа; *е*, *ж*, *з* — плоскости *a*, *b*, *n*, параллельные плоскости чертежа; стрелки показывают направление вектора скольжения; *и* — алмазные плоскости, параллельные плоскости чертежа; *к*, *л*, *м* — плоскости *m*, *a*, *b*, *c*, *n*, расположенные наклонно к плоскости чертежа; *н* — алмазные плоскости, наклонные к плоскости чертежа

Итак, мы установили, что атомные структуры кристаллов могут быть инвариантны относительно зеркальных плоскостей и плоскостей скользящего отражения с вектором переноса, параллельным плоскости отражения и равным половине какой-либо трансляции, параллельной плоскости. Графические обозначения различных плоскостей симметрии приведены на рис. 4.17. Если вектор переноса скользящей плоскости параллелен плоскости чертежа, то скользящая плоскость изображается штриховой линией. Если же вектор переноса скользящей плоскости перпендикулярен плоскости чертежа, то скользящая плоскость изображается пунктирной линией. При промежуточных ориентациях вектора переноса скользящая плоскость изображается штрихпунктирной линией. Эти обозначения не привязаны к какой-либо системе координат, а отражают лишь тип плоскости (зеркальная, скользящая) и ориентацию плоскости и вектора трансляционной компоненты по отношению к чертежу.

4.6. Операции симметрии атомных структур кристаллов. Обычные и винтовые повороты

Рассмотрим теперь операции симметрии, представляющие собой сочетания поворотов и переносов. Пусть комбинируется поворот на 180° и перенос на вектор $\mathbf{t}(\varphi)$, параллельный оси вращения. Направим ось Z кристаллографической системы координат вдоль оси вращения. Тогда оператор, отвечающий данной операции, будет иметь вид $\{2^1_Z|\mathbf{t}_z(2^1_Z)\}$. Умножим этот оператор на себя, учитывая, что любой поворот вектора $\mathbf{t}_z(2^1_Z)$, параллельного оси Z, вокруг оси Z дает тот же самый вектор $\mathbf{t}_z(2^1_Z)$:

$$\{2^1_Z|\mathbf{t}_z(2^1_Z)\} * \{2^1_Z|\mathbf{t}_z(2^1_Z)\} = \\ = \{2^1_Z * 2^1_Z|2^1_Z\mathbf{t}_z(2^1_Z) + \mathbf{t}_z(2^1_Z)\} = \{e|2\mathbf{t}_z(2^1_Z)\}. \quad (4.20)$$

В результате умножения оператора на себя мы получили оператор «чистого» переноса, параллельного оси Z, который может быть равен только одной из трансляций решетки, параллельных оси Z — особому направлению в кристаллическом пространстве.

Это значит, что вектор трансляционной компоненты $2\mathbf{t}_z(2^1_Z)$ может принимать лишь значения

$$2\mathbf{t}_z(2^1_Z) = 0,\ \mathbf{c},\ 2\mathbf{c},\ \ldots \qquad (4.21)$$

При $2\mathbf{t}_z(2^1_Z) = 0$ оператор исходной комбинации вырождается в $\{2^1_Z|0\}$ — оператор поворота вокруг оси Z на 180° без трансляционной компоненты, т. е. обычную точечную операцию поворота вокруг оси 2-го порядка. При $2\mathbf{t}_z(2^1_Z) = \mathbf{c}$ получается операция $\{2^1_Z|\mathbf{c}/2\}$ — поворот на 180° с последующим переносом на вектор $\mathbf{c}/2$ в направлении, параллельном оси поворота. Такая операция симметрии называется *винтовым поворотом 2-го порядка*, а элемент симметрии — прямая, вокруг которой происходило вращение, — *винтовой осью 2-го порядка*. Винтовой поворот 2-го порядка обозначается как 2^1_1 с символом в скобках, обозначающим ориентацию оси в кристаллографической системе координат. Так, например, винтовой поворот вокруг оси, параллельной оси координат X, обозначается символом $2^1_1(x)$. Соответствующая винтовая ось обозначается символом $2_1(x)$.

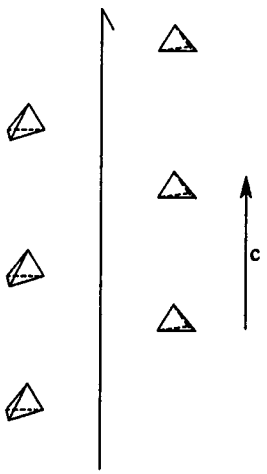


Рис. 4.18. Геометрическая система, инвариантная относительно винтовой оси 2-го порядка

Пример системы, инвариантной относительно винтовой оси 2-го порядка, приведен на рис. 4.18.

Как и в случае скользящей плоскости, четные степени оператора винтового поворота 2-го порядка описывают трансляции $\mathbf{c}$, $2\mathbf{c}$, ..., а нечетные степени — винтовые повороты 2-го порядка с векторами переноса соответственно $\mathbf{c}/2$, $3\mathbf{c}/2$, ... Таким образом, с винтовой осью $2_1(z)$ связана циклическая группа бесконечного порядка с генератором $\{2^1_Z|\mathbf{c}/2\}$.

Рассмотрим операции симметрии, представляющие собой сочетание поворота на 120° и переноса, параллельного оси вращения. Выбирая ось Z кристаллографической системы координат параллельно оси поворота, можно записать оператор такого преобразования в виде $\{3^1_Z|\mathbf{t}_z(3^1_Z)\}$. Умножая данный оператор на себя трижды, получим

$$\begin{aligned}\{3^1_Z|\mathbf{t}_z(3^1_Z)\} * \{3^1_Z|\mathbf{t}_z(3^1_Z)\} * \{3^1_Z|\mathbf{t}_z(3^1_Z)\} = \\ = \{3^1_Z * 3^1_Z * 3^1_Z|3^1_Z * 3^1_Z\mathbf{t}_z(3^1_Z) + 3^1_Z\mathbf{t}_z(3^1_Z) + \mathbf{t}_z(3^1_Z)\} = \\ = \{e|\mathbf{t}_z(3^1_Z) + \mathbf{t}_z(3^1_Z) + \mathbf{t}_z(3^1_Z)\}. \qquad (4.22)\end{aligned}$$

«Чистый» перенос $\{e|\mathbf{t}_z(3^1_Z) + \mathbf{t}_z(3^1_Z) + \mathbf{t}_z(3^1_Z)\}$ может быть равен лишь одной из трансляций решетки вдоль оси Z, т. е.

$$\{\mathbf{t}_z(3^1_Z) + \mathbf{t}_z(3^1_Z) + \mathbf{t}_z(3^1_Z)\} = 0,\ \mathbf{c},\ 2\mathbf{c},\ \ldots \qquad (4.23)$$

Если $\mathbf{t}_z(3^1_Z) = 0$, то соответствующий оператор $\{3^1_Z|0\}$ описывает точечную операцию — поворот на 120° вокруг оси симметрии 3-го порядка. Если $\mathbf{t}_z(3^1_Z) = \mathbf{c}/3$, то оператор $\{3^1_Z|\mathbf{c}/3\}$ описывает *винтовой поворот 3-го порядка* со смещением на вектор $\mathbf{c}/3$. Если $\mathbf{t}_z(3^1_Z) = 2\mathbf{c}/3$, то мы имеем *винтовой поворот 3-го порядка* со смещением на $2\mathbf{c}/3$ в направлении, параллельном оси. Винтовые повороты 3-го порядка обозначаются символами 3^1_1 и 3^1_2 с символом в скобках, обозначающим ориентацию оси по отношению к кристаллографической системе координат. Соответствующие элементы симметрии — винтовые оси 3-го порядка, параллельные оси Z, — обозначаются символами $3_1(z)$ и $3_2(z)$.

Из рис. 4.19 можно увидеть, что винтовые повороты вокруг оси $3_2(z)$ можно представить также как повороты в обратную сторону со смещением на вектор $\mathbf{c}/3$. Поэтому можно считать, что

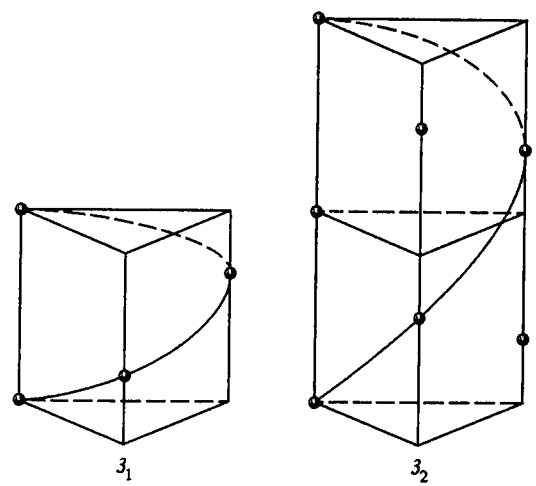


Рис. 4.19. Винтовые оси 3-го порядка

повороты вокруг этих осей отличаются лишь направлением, и они считаются энантиоморфными. Ось 3_1 принято называть правой, а 3_2 — левой. На рис. 4.19 приведены примеры систем объектов с симметрией 3_1 и 3_2.

Операция $\{3^1_Z|\mathbf{c}/3\}$ порождает циклическую группу бесконечного порядка с элементами $\{3^1_Z|\mathbf{c}/3\}$, $\{3^2_Z|2\mathbf{c}/3\}$, $\{e|\mathbf{c}\}$,

$\{3_Z^1|4\mathbf{c}/3\}$, ..., в которую наряду с винтовыми поворотами входят и чистые трансляции $\{e|\mathbf{c}\}$, $\{e|\mathbf{c}+\mathbf{c}\}$, ... Поэтому элементу симметрии — правой винтовой оси 3-го порядка наряду с операцией $\{3_Z^1|\mathbf{c}/3\}$ соответствует множество операций — винтовых поворотов и трансляций. Нетрудно убедиться, что левая винтовая ось 3-го порядка определяет бесконечную циклическую группу, которую можно получить из циклической группы для правой винтовой оси, поменяв на противоположное направление вектора $\mathbf{c}/3$.

Аналогично, рассматривая комбинацию поворота на 90° вокруг оси симметрии с переносом вдоль оси $\{4_Z^1|\mathbf{t}_z(4_Z^1)\}$, получим, что вектор переноса может быть кратен 1/4 трансляции вдоль оси поворота. Это значит, что, кроме обычной точечной операции поворота вокруг оси 4-го порядка $4^1(z) = \{4_Z^1|0\}$, в кристаллическом пространстве возможны следующие операции симметрии: $4_1^1(z) = \{4_Z^1|\mathbf{c}/4\}$, $4_2^1(z) = \{4_Z^1|\mathbf{c}/2\}$, $4_3^1(z) = \{4_Z^1|3\mathbf{c}/4\}$. Эти операции называются *винтовыми поворотами 4-го порядка.* Винтовые повороты 4-го порядка порождают бесконечные циклические группы, с которыми связаны элементы симметрии — *винтовые оси 4-го порядка* 4_1, 4_2 и 4_3. При этом винтовые оси 4_1 и 4_3 взаимно энантиоморфны.

Тем же путем можно убедиться в существовании винтовых осей 6-го порядка 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5. Заметим, что оси 6_1 и 6_5, а также 6_2 и 6_4 — взаимно энантиоморфны.

Энантиоморфные оси 3_1 и 3_2, 4_1 и 4_3, 6_1 и 6_5, а также ось 2_1 называются *однозаходными винтовыми осями*, энантиоморфные оси 6_2 и 6_4, а также 4_2 — *двухзаходными винтовыми осями*, а винтовая ось 6_3 — *трехзаходной винтовой осью.*

Рассмотрим теперь операции, представляющие собой сочетания кристаллографических поворотов и переносов в направлении, перпендикулярном оси поворота. Докажем следующую теорему.

Теорема 4.3. *Поворот на угол φ в совокупности с последующим переносом на вектор $\mathbf{t}(\varphi)$ в направлении, перпендикулярном оси поворота, эквивалентен повороту на угол φ вокруг оси, параллельной исходной и смещенной относительно нее в направлении, образующем с вектором $\mathbf{t}(\varphi)$ угол $(\pi-\varphi)/2$, на расстояние $t(\varphi)/\big(2\sin(\varphi/2)\big)$.*

Доказательство. Обозначим ось поворота буквой N. Заменим параллельный перенос на вектор $\mathbf{t}(\varphi)$ последовательным отражением в двух взаимно параллельных плоскостях m_1 и m_2, расстояние между которыми, согласно теореме 4.2, равно $t/2$. Пусть плоскость m_1 проходит через ось N. Поворот вокруг оси N против часовой стрелки заменим последовательным отражением в двух плоскостях m_3 и m_1, пересекающихся по оси под углом $\varphi/2$ (рис. 4.20).

Тогда последовательное выполнение операций поворота и переноса можно записать в виде произведений

$$(m_2 * m_1) * (m_1 * m_3) = m_2 * (m_1 * m_1) * m_3 = m_2 * m_3. \quad (4.24)$$

Плоскости m_2 и m_3 пересекаются в точке N' под углом $\varphi/2$ (рис. 4.20). Следовательно, произведение операций поворота и переноса можно заменить поворотом на угол φ вокруг оси N', прохо-

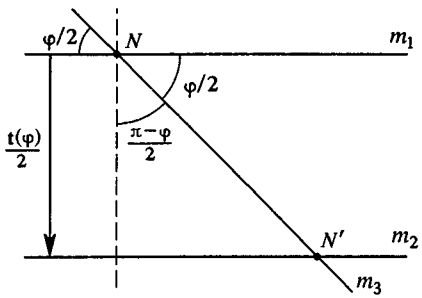


Рис. 4.20. К доказательству теоремы о сочетании поворота и переноса, перпендикулярного поворотной оси

дящей по линии пересечения плоскостей m_2 и m_3. Из рис. 4.20 непосредственно видно, что угол между вектором $\mathbf{t}(\varphi)$ и прямой NN' равен $(\pi-\varphi)/2$, а длина отрезка NN' равна $t(\varphi)/\big(2\sin(\varphi/2)\big)$. Теорема доказана.

В табл. 4.1 приведены значения углов $(\pi-\varphi)/2$ и расстояний $L(NN')$ между осями N и N' для кристаллографических поворотов.

Таблица 4.1. **Положение эквивалентных осей для операций поворотов в сочетании с переносами, перпендикулярными оси**

Порядок поворота	φ	$\frac{\pi-\varphi}{2}$	$L(NN')$
2	180°	0°	$t(\varphi)/2$
3	120°	30°	$t(\varphi)/\sqrt{3}$
4	90°	45°	$t(\varphi)/\sqrt{2}$
6	60°	60°	$t(\varphi)$

В дальнейшем ось, проходящую через точку N', будем называть *эквивалентной осью.*

Теорема 4.3 может быть наглядно проиллюстрирована следующим образом. Из рис. 4.21 видно, что операцию симметрии, представляющую собой сочетание поворота вокруг оси с переносом на вектор $\mathbf{t}(\varphi)$, можно представить в виде поворота вокруг оси такого же порядка, смещенной в вершину N' равнобедренного треугольника NTN' с углом при основании $(\pi-\varphi)/2$, опирающегося на вектор переноса $\mathbf{t}(\varphi)$ как на основание. Этот треугольник

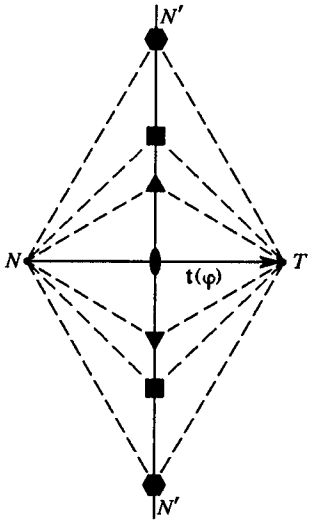


Рис. 4.21. Положение осей поворота при сочетании поворота и переноса, перпендикулярной поворотной оси:

Точкой T обозначен конец вектора переноса $\mathbf{t}(\varphi)$, начало которого лежит на оси N

в дальнейшем мы будем называть NTN'-треугольником. Можно убедиться, что если рассматривать сочетание поворота вокруг оси в противоположную сторону и переноса, то вершина N' треугольника NTN' будет смотреть в противоположную сторону. Можно считать, что вершины N' находятся в той стороне от прямой NT, куда указывает направление поворота вокруг оси N.

Для того чтобы выяснить смысл комбинации поворота вокруг некоторой оси и переноса на вектор, расположенный произвольным образом по отношению к оси, разложим вектор $\mathbf{t}(\varphi)$ на две компоненты — параллельную и перпендикулярную оси поворота. Параллельная компонента дает винтовой поворот, а перпендикулярная смещает ось поворота в вершину N' треугольника NTN'.

На рис. 4.22 приведены графические обозначения элементов симметрии — поворотных и винтовых осей. Как и в случае плоскостей симметрии, обозначения осей не привязаны к какой-либо системе координат, а определяются ориентацией их относительно чертежа.

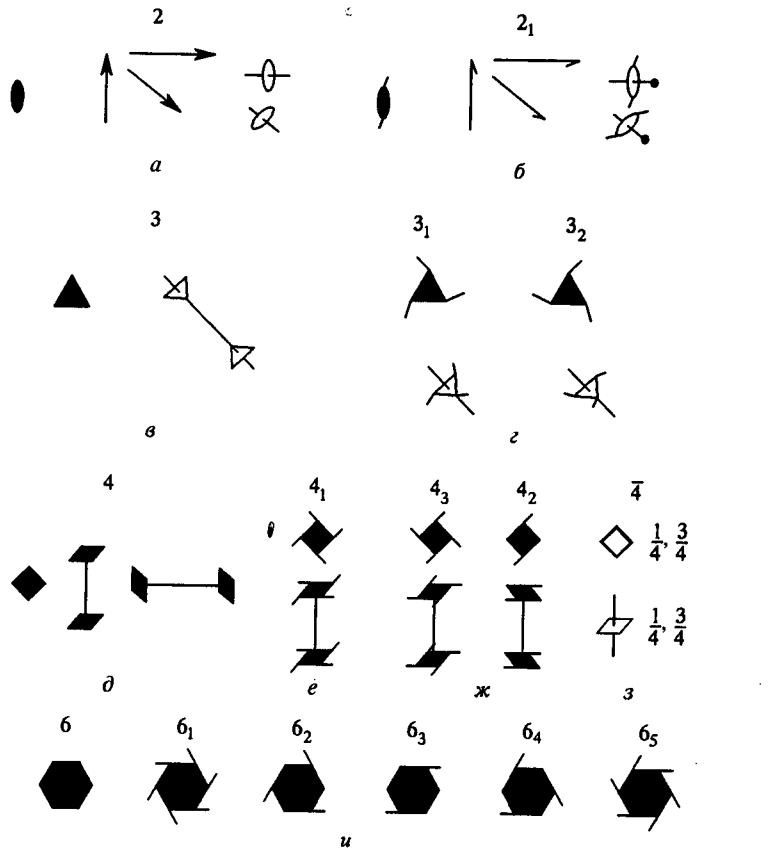


Рис. 4.22. Графические обозначения осей симметрии:

а — поворотные оси 2-го порядка; *б* — винтовые оси 2-го порядка; *в* — поворотные оси 3-го порядка; *г* — винтовые оси 3-го порядка; *д* — поворотные оси 4-го порядка; *е* — однозаходные винтовые оси 4-го порядка; *ж* — двухзаходные винтовые оси 4-го порядка; *з* — инверсионные оси 4-го порядка. Дроби обозначают координату особых точек осей в долях элементарной ячейки; *и* — соответственно поворотные и винтовые оси 6-го порядка

4.7. Операции симметрии атомных структур кристаллов. Инверсионные и зеркальные повороты

Рассмотрим теперь операции, представляющие собой сочетания инверсионных и зеркальных поворотов с переносами. Зеркальный поворот 1-го порядка представляет собой отражение в зеркальной плоскости симметрии. Сочетания зеркального отражения с переносами были уже рассмотрены выше.

Оператор, описывающий сочетание инверсионного поворота 1-го порядка (инверсии) с переносом, имеет вид $\{\bar{1}|\mathbf{t}\}$. Умножим

этот оператор на себя:

$$\{\bar{1}|\mathbf{t}\} * \{\bar{1}|\mathbf{t}\} = \{e|\bar{1}\mathbf{t} + \mathbf{t}\} = \{e|0\}. \tag{4.25}$$

Это равенство свидетельствует о том, что рассматриваемая операция генерирует конечную группу 2-го порядка. Таким образом, оператор $\{\bar{1}|\mathbf{t}\}$ соответствует точечной операции, для которой элемент симметрии (центр инверсии) смещен относительно выбранного начала координат.

Найдем элемент симметрии, т. е. точку, которая остается неподвижной при данном преобразовании. Запишем уравнение

$$\{\bar{1}|\mathbf{t}\}\mathbf{r} = \mathbf{r}, \tag{4.26}$$

которое в матричном виде можно представить как

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} t_x \\ t_y \\ t_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \tag{4.27}$$

Расписывая это уравнение в виде системы линейных уравнений относительно x, y, z,

$$\begin{aligned} -x + t_x &= x \\ -y + t_y &= y \\ -z + t_z &= z, \end{aligned} \tag{4.28}$$

получаем его решения в виде $x = t_x/2$, $y = t_y/2$, $z = t_z/2$. Следовательно, *сочетание инверсии и переноса эквивалентно инверсии в точке, расположенной на половине вектора переноса* $\mathbf{t}$.

Зеркальный поворот 2-го порядка эквивалентен инверсии, а инверсионный поворот 2-го порядка — зеркальному отражению, и для них анализ сочетаний с переносами уже произведен выше.

Рассмотрим сочетание зеркального поворота 3-го порядка и трансляции, параллельной оси поворота. Введем кристаллографическую систему координат с осью Z, параллельной оси поворота, и с началом в точке пересечения оси поворота и плоскости отражения.

Найдем порядок и структуру циклической группы, порожденной данной операцией. Для этого запишем оператор $\{\overset{\circ}{3}{}^1_Z|\mathbf{t}_z\}$ и будем умножать его на себя:

$$\{\overset{\circ}{3}{}^1_Z|\mathbf{t}_z\} * \{\overset{\circ}{3}{}^1_Z|\mathbf{t}_z\} = \{3^2_Z| - \mathbf{t}_z + \mathbf{t}_z\} = \{3^2_Z|0\} = \{3^{-1}_Z|0\},$$

$$\{\overset{\circ}{3}{}^1_Z|\mathbf{t}_z\} * \{3^{-1}_Z|0\} = \{m_Z|\mathbf{t}_z\},$$

$$\{\overset{\circ}{3}{}^1_Z|\mathbf{t}_z\} * \{m_Z|\mathbf{t}_z\} = \{3^1_Z|0\},$$

$$\{\overset{\circ}{3}{}^1_Z|\mathbf{t}_z\} * \{3^1_Z|0\} = \{\overset{\circ}{3}{}^{-1}_Z|\mathbf{t}_z\},$$

$$\{\overset{\circ}{3}{}^1_Z|\mathbf{t}_z\} * \{\overset{\circ}{3}{}^{-1}_Z|\mathbf{t}_z\} = \{e|0\}.$$

Мы видим, что операция $\{\overset{\circ}{3}{}^1_Z|\mathbf{t}_z\}$ порождает конечную циклическую группу 6-го порядка, как и обычный точечный зеркальный поворот 3-го порядка. Найдем вид элемента симметрии для этой циклической группы. Для этого запишем уравнение

$$\{\overset{\circ}{3}{}^1_Z|\mathbf{t}_z\}\mathbf{r} = \mathbf{r}. \tag{4.29}$$

Перепишем это уравнение в матричном виде, используя транспонированную матрицу зеркального поворота 3-го порядка (см. §1.8 и 2.4):

$$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ t_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \tag{4.30}$$

Решением этого уравнения является радиус-вектор с координатами $x_a = 0$, $y_a = 0$, $z_a = t_z/2$, т. е. точка, смещенная из начала координат на половину вектора переноса $\mathbf{t}_z$.

Для циклической подгруппы, порожденной операцией $\{3^1_Z|0\}$, элементом симметрии является прямая, совпадающая с осью Z, а для подгруппы, порожденной элементом $\{m_Z|\mathbf{t}_z\}$, — плоскость, перпендикулярная оси Z, смещенная на половину вектора $\mathbf{t}_z$ относительно начала координат. Таким образом, сочетание зеркального поворота 3-го порядка вокруг оси Z и параллельного переноса вдоль той же оси Z дает зеркально-поворотную ось 3-го порядка с особой точкой (точкой пересечения оси и плоскости отражения), смещенной на половину вектора переноса относительно начала координат.

Рассмотрим теперь сочетание такого же зеркального поворота на угол 120° и переноса на вектор $\mathbf{t}_x$, перпендикулярный оси поворота. Записываем оператор $\{\overset{\circ}{3}{}^1_Z|\mathbf{t}_x\}$ для данного сочетания операций и дважды умножаем его на себя:

$$\{\overset{\circ}{3}{}^1_Z|\mathbf{t}_x\} * \{\overset{\circ}{3}{}^1_Z|\mathbf{t}_x\} = \{3^{-1}_Z|\ \overset{\circ}{3}{}^1_Z\mathbf{t}_x + \mathbf{t}_x\},$$

$$\{\overset{\circ}{3}{}^1_Z|\mathbf{t}_x\} * \{3^{-1}_Z|\ \overset{\circ}{3}{}^1_Z\mathbf{t}_x + \mathbf{t}_x\} = \{m_Z|3^{-1}_Z\mathbf{t}_x + \overset{\circ}{3}{}^1_Z\mathbf{t}_x + \mathbf{t}_x\} = \{m|0\}.$$

Мы учли, что вектор $3^{-1}_Z\mathbf{t}_x + \overset{\circ}{3}{}^1_Z\mathbf{t}_x + \mathbf{t}_x$ представляет собой сумму трех равных по модулю векторов, лежащих в одной плоскости. Углы между векторами равны 120° и, следовательно, их сумма равна нулю. Продолжим построение циклической группы, порожденной операцией $\{\overset{\circ}{3}{}^1_Z|\mathbf{t}_x\}$:

$$\{\overset{\circ}{3}{}^1_Z|\mathbf{t}_x\} * \{m_Z|0\} = \{3^1_Z|\mathbf{t}_x\},$$

$$\{\overset{\circ}{3}{}^1_Z|\mathbf{t}_x\} * \{3^1_Z|\mathbf{t}_x\} = \{\overset{\circ}{3}{}^5_Z|\ \overset{\circ}{3}{}^1_Z\mathbf{t}_x + \mathbf{t}_x\},$$

$$\{\overset{\circ}{3}{}^1_Z|\mathbf{t}_x\} * \{\overset{\circ}{3}{}^5_Z|\ \overset{\circ}{3}{}^1_Z\mathbf{t}_x + \mathbf{t}_x\} = \{e|0\}.$$

Таким образом, операция $\{\overset{\circ}{3}{}^{1}_{Z}|\mathbf{t}_x\}$ является генератором конечной циклической группы 6-го порядка.

Аналогично, операция $\{\overset{\circ}{3}{}^{5}_{Z}|\mathbf{t}_x\}$ также породит конечную точечную группу 6-го порядка.

Геометрическое место точек, неподвижных относительно операций симметрии $\{\overset{\circ}{3}{}^{1}_{Z}|\mathbf{t}_x\}$ и $\{\overset{\circ}{3}{}^{5}_{Z}|\mathbf{t}_x\}$, можно найти, решая матричные уравнения с использованием транспонированных матриц зеркальных поворотов 3-го порядка:

$$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} t_x \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}, \qquad \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} t_x \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \tag{4.31}$$

Решениями уравнений (4.31) являются точки с координатами $x_{a1} = 2t_x/3$, $y_{a1} = t_x/3$, $z_{a1} = 0$ и $x_{a2} = t_x/3$, $y_{a2} = -t_x/3$, $z_{a2} = 0$. Это значит, что сочетание зеркально-поворотной оси 3-го порядка, направленной вдоль оси Z, с особой точкой в начале координат, и переноса $\mathbf{t}_x$, перпендикулярного оси поворота, дает зеркальные

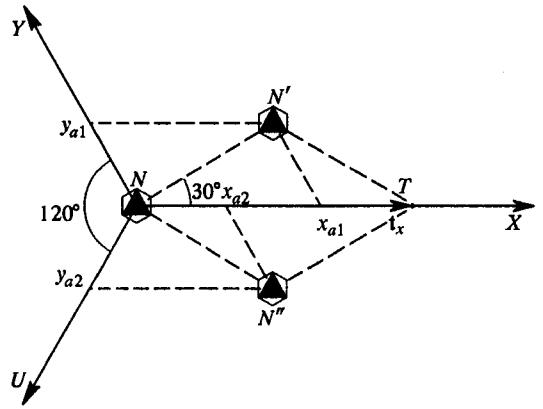


Рис. 4.23. К определению координат точек пересечения с плоскостью XY зеркально-поворотных осей 3-го порядка, эквивалентных сочетаниям зеркально-поворотной оси 3-го порядка с переносом T, перпендикулярным оси поворота

повороты 3-го порядка вокруг осей, которые сдвинуты на векторы с координатами $(2t_x/3,\ t_x/3,\ 0)$ и $(t_x/3,\ -t_x/3,\ 0)$. Так как уравнения (4.31) были составлены для гексагональной системы координат, то легко увидеть, что полученные эквивалентные оси проходят через вершины N' и N'' соответствующих треугольников в соответствии с теоремой 4.3 (рис. 4.22 и 4.23).

Для зеркально-поворотных осей 4-го и 6-го порядка получаются аналогичные результаты. Если зеркальный поворот комбинируется с переносом, ориентированным произвольным образом по отношению к оси поворота, то, как и ранее, вектор переноса необходимо разложить на две компоненты: параллельную и перпендикулярную оси поворота, а затем рассмотреть каждый перенос отдельно.

4.8. Умножение операций пространственной симметрии кристаллических структур

Операторный метод дает возможность перемножить любые операции симметрии и дать кристаллографическую интерпретацию получившимся операторам. В принципе этого вполне достаточно для работы с пространственными группами симметрии кристаллов. Однако можно сформулировать несколько достаточно общих теорем умножения операций пространственной симметрии, аналогично тому, как это было сделано для точечных операций.

Выше мы видели, что умножение операторов, описывающих операции пространственной симметрии, вообще говоря, некоммутативно. Поэтому мы должны строго придерживаться определенного порядка записи операторов при умножении операций симметрии. Напомним, что запись $\{\varphi|\mathbf{t}(\varphi)\} * \{\psi|\mathbf{t}(\psi)\}$ означает, что мы вначале применяем оператор $\{\psi|\mathbf{t}(\psi)\}$, а затем на результат действуем оператором $\{\varphi|\mathbf{t}(\varphi)\}$.

Пусть имеются отражения в двух пересекающиеся плоскостях симметрии $\{m_1|\mathbf{t}_1\}$ и $\{m_2|\mathbf{t}_2\}$. Обозначим проекцию вектора $\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2$ на линию пересечения плоскостей через $(\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2)_{\|}$. Построим вектор $m_1\mathbf{t}_2$ действием на вектор $\mathbf{t}_2$ операцией отражения в плоскости m_1. Построим вектор $m_1\mathbf{t}_2 + \mathbf{t}_1$ и спроецируем его на плоскость, перпендикулярную линии пересечения плоскостей. Обозначим эту проекцию через $(m_1\mathbf{t}_2 + \mathbf{t}_1)_{\perp}$ (рис. 4.24*а*).

Можно доказать теорему, аналогичную mmN-теореме точечной кристаллографии:

Теорема 4.4. *Последовательные отражения* $\{m_2|\mathbf{t}_2\}$ *и* $\{m_1|\mathbf{t}_1\}$ *в плоскостях симметрии, пересекающихся под углом* α, *эквивалентны повороту вокруг оси симметрии с элементарным углом поворота* 2α *и с винтовой компонентой* $(\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2)_{\|}$. *Ось располагается параллельно линии пересечения плоскостей и проходит через вершину* N' *треугольника* NTN' *с основанием* $(m_1\mathbf{t}_2 + \mathbf{t}_1)_{\perp}$.

Доказательство. Выберем начало координат в точке N, расположенной на линии пересечения плоскостей симметрии. Запишем операторы отражения в плоскостях и найдем их произведение:

$$\{m_1|\mathbf{t}_1\} * \{m_2|\mathbf{t}_2\} = \{m_1 * m_2|m_1\mathbf{t}_2 + \mathbf{t}_1\} = \{N(2\alpha)|m_1\mathbf{t}_2 + \mathbf{t}_1\},$$

где $N(2\alpha)$ — поворот вокруг оси симметрии с элементарным углом 2α. Представим вектор $m_1\mathbf{t}_2+\mathbf{t}_1$ в виде суммы двух векторов — параллельного и перпендикулярного линии пересечения плоскостей симметрии. Тогда можно записать

$$\{N(2\alpha)|m_1\mathbf{t}_2 + \mathbf{t}_1\} = \{N(2\alpha)|(m_1\mathbf{t}_2 + \mathbf{t}_1)_\perp + (m_1\mathbf{t}_2 + \mathbf{t}_1)_\parallel\}.$$

Проекции векторов $\mathbf{t}_2$ и $m_1\mathbf{t}_2$ на плоскость m_1 равны, следовательно, равны и их проекции на линию пересечения плоскостей

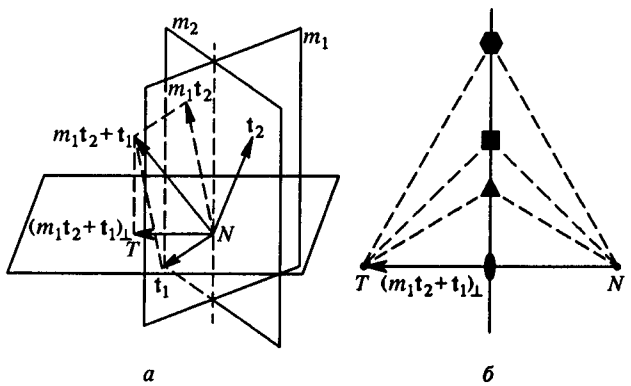


Рис. 4.24. Взаимное расположение векторов $\mathbf{t}$, $\mathbf{t}_2$, $m_1\mathbf{t}_2$, $m_1\mathbf{t}_2+\mathbf{t}_1$ и $(m_1\mathbf{t}_2+\mathbf{t}_1)_\perp$ при умножении отражений в двух пересекающихся плоскостях скользящего отражения (*а*); NTN' — треугольники, построенные на векторе $(m_1\mathbf{t}_2+\mathbf{t}_1)_\perp$ как на основании (*б*)

m_1 и m_2 (рис. 4.24). Из этого следует, что $(m_1\mathbf{t}_2+\mathbf{t}_1)_\parallel = (\mathbf{t}_2+\mathbf{t}_1)_\parallel$. Таким образом, получаем:

$$\{N(2\alpha)|m_1\mathbf{t}_2 + \mathbf{t}_1\} = \{N(2\alpha)|(m_1\mathbf{t}_2 + \mathbf{t}_1)_\perp + (\mathbf{t}_2 + \mathbf{t}_1)_\parallel\}.$$

Вектор $(\mathbf{t}_2 + \mathbf{t}_1)_\parallel$, параллельный оси поворота $N(2\alpha)$, делает ось винтовой, а компонента $(m_1\mathbf{t}_2 + \mathbf{t}_1)_\perp$ означает, что ось смещена относительно выбранного начала координат в направлении, образующем с вектором $(m_1\mathbf{t}_2+\mathbf{t}_1)_\perp$ угол $(\pi-2\alpha)/2$, на величину $(m_1\mathbf{t}_2 + \mathbf{t}_1)/(2\sin\alpha)$, т. е. в вершину N' треугольника NTN'. Теорема доказана.

Рассмотрим частный случай данной теоремы. Пусть две плоскости симметрии пересекаются под углом 90°. Тогда $2\alpha = 180°$,

и в результате умножения появится поворотная или винтовая ось 2-го порядка. Найдем, например, произведение отражений в плоскостях скользящего отражения, которые в кристаллографической системе координат имеют символы $b(x)$ и $c(y)$ (рис. 4.25).

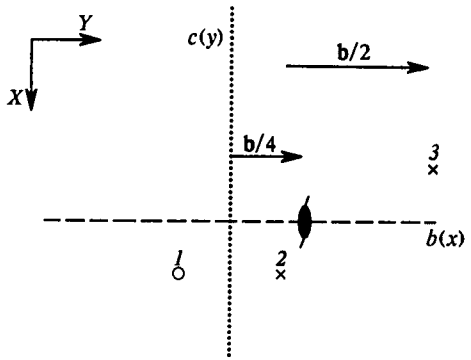


Рис. 4.25. Произведение отражений в плоскостях $c(y)$ и $b(x)$ эквивалентно повороту вокруг винтовой оси 2-го порядка $2_1(z)$, смещенной относительно линии пересечения плоскостей на $\mathbf{b}/4$:

Цифрами *1*, *2*, *3* обозначены точки, связанные последовательно выполненными операциями $c(y)$ и $b(x)$

Выберем начало кристаллографической системы координат в точке пересечения плоскостей симметрии $b(x)$ и $c(y)$. Тогда перемножаемые операции в операторном виде можно записать как

$$b(x) = \left\{m_x\middle|\frac{\mathbf{b}}{2}\right\} \quad \text{и} \quad c(x) = \left\{m_y\middle|\frac{\mathbf{c}}{2}\right\},$$

а их произведение

$$b(x) * c(y) = \left\{m_x * m_y\middle|m_x\frac{\mathbf{c}}{2} + \frac{\mathbf{b}}{2}\right\} = \left\{2_z\middle|\frac{\mathbf{c}}{2} + \frac{\mathbf{b}}{2}\right\}. \qquad (4.32)$$

Полученная операция симметрии представляет собой винтовой поворот вокруг оси 2-го порядка, параллельной оси Z и смещенной относительно линии пересечения плоскостей (относительно начала координат) на вектор $\mathbf{b}/4$.

Действие этих операций на точки кристаллического пространства можно проследить по рис. 4.25. Точка *1* скользящим отражением $c(y)$ преобразуется в точку *2*, которая, в свою очередь, скользящим отражением $b(x)$ преобразуется в точку *3*. С другой стороны, точка *3* может быть получена непосредственно из точка *1* преобразованием винтового поворота 2-го порядка вокруг оси, смещенной относительно линии пересечения плоскостей на вектор $\mathbf{b}/4$.

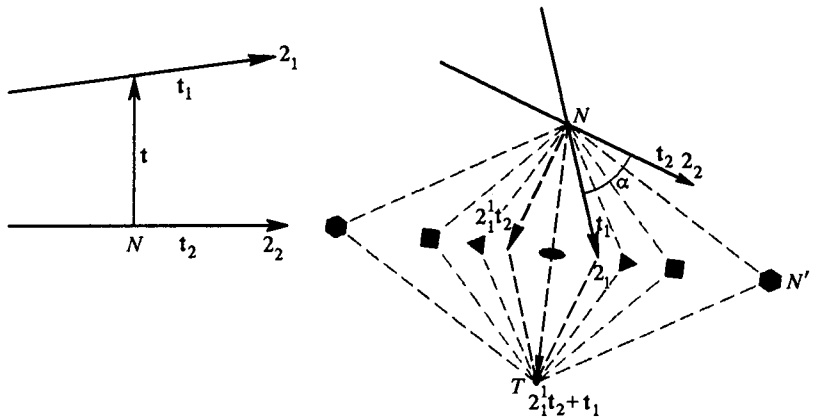
Нетрудно убедиться, что если умножаются отражения в зеркальных плоскостях симметрии, то мы получим mmN-теорему точечной кристаллографии как частный случай теоремы 4.4. Действительно, в этом случае необходимо положить $\mathbf{t}_1 = \mathbf{t}_2 = 0$. Тогда

$$\{m_2|0\} * \{m_1|0\} = \{m_2 * m_1|0\} = \{N(2\alpha)|0\}, \qquad (4.33)$$

т. е. произведение отражения в двух плоскостях симметрии, пересекающихся под углом α, эквивалентно повороту вокруг поворотной оси на угол 2α.

Теорема 4.5. *Произведение двух поворотов* $\{2_2^1|\mathbf{t}_2\}$ *и* $\{2_1^1|\mathbf{t}_1\}$ *вокруг осей 2-го порядка, скрещивающихся под углом* α *и расположенных на расстоянии* t *друг от друга, эквивалентно повороту на угол* 2α *с винтовой компонентой, равной* $2\mathbf{t}$, *вокруг оси* N, *перпендикулярной обеим осям и проходящей через вершину* N' *треугольника* NTN', *основанием* NT *которого является вектор* $2_1^1\mathbf{t}_2 + \mathbf{t}_1$.

Доказательство. Пусть направления скрещивающихся осей задаются векторами $\mathbf{t}_1$ и $\mathbf{t}_2$ трансляционных компонент вин-



а *б*

Рис. 4.26. К доказательству теоремы 4.5. Положение винтовых осей в пространстве (*а*) и в проекции на плоскость осей 2_1 и 2_2 (*б*)

товых поворотов вокруг них, и расстояние между осями равно t. Будем полагать, что начало вектора $\mathbf{t}$ находится на оси 2_2 в точке N (рис. 4.26*а*).

Выберем начало кристаллографической системы координат в точке N. Тогда операторы поворотов запишутся в виде (см. § 4.6) $\{2_1^1|\mathbf{t}_1 + 2\mathbf{t}\}$ и $\{2_2^1|\mathbf{t}_2\}$. Запишем их произведение:

$$\{2_1^1|\mathbf{t}_1 + 2\mathbf{t}\} * \{2_2^1|\mathbf{t}_2\} = \{2_1^1 * 2_2^1|2_1^1\mathbf{t}_2 + \mathbf{t}_1 + 2\mathbf{t}\}. \qquad (4.34)$$

Произведение двух поворотов на 180° вокруг осей, пересекающихся под углом α, эквивалентно повороту на угол 2α вокруг оси, перпендикулярной плоскости осей 2_1 и 2_2. Вектор $2\mathbf{t}$ параллелен оси результирующего поворота и является его винтовой компонентой. Вектор $2_1^1\mathbf{t}_2 + \mathbf{t}_1$ перпендикулярен оси результирующего поворота и определяет направление и величину сдвига оси относительно начала координат в вершину N' треугольника NTN'. Теорема доказана.

В качестве примера рассмотрим произведение поворотов вокруг винтовой и поворотной осей 2-го порядка, скрещивающихся под углом 45° и отстоящих друг от друга на расстоянии $\mathbf{c}/4$. Выберем

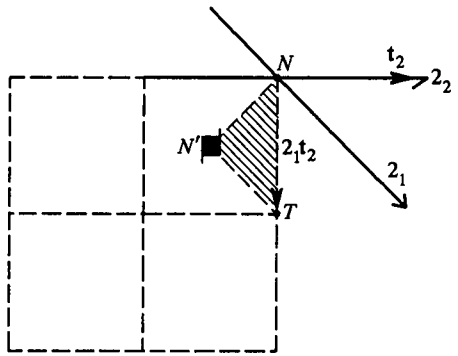


Рис. 4.27. Произведение поворотов вокруг винтовой и поворотной оси 2-го порядка, скрещивающихся под углом 45° и расположенных на расстоянии $\mathbf{c}/4$ друг от друга, эквивалентно повороту вокруг двухзаходной оси 4-го порядка:
Штриховой линией показана одна элементарная ячейка. Заштрихован NTN'-треугольник

начало кристаллографической системы координат на винтовой оси 2_2 так, как это показано на рис. 4.27.

Пусть винтовая ось параллельна трансляции решетки $\mathbf{b}$. Запишем перемножаемые операции в операторном виде $2(xy) = \{2_{xy}|\mathbf{c}/2\}$, $2_1(y) = \{2_y|\mathbf{b}/2\}$. Тогда их произведение

$$2(xy) * 2_1(y) = \left\{2_{xy}\middle|\frac{\mathbf{c}}{2}\right\} * \left\{2_y\middle|\frac{\mathbf{b}}{2}\right\} =$$

$$= \left\{2_{xy} * 2_y\middle|\frac{\mathbf{c}}{2} + 2_{xy}\frac{\mathbf{b}}{2}\right\} = \left\{4_z\middle|\frac{\mathbf{c}}{2} + 2_{xy}\frac{\mathbf{b}}{2}\right\}. \qquad (4.35)$$

Трансляционная компонента получившейся в произведении операции представляет собой сумму вектора $\mathbf{c}/2$, параллельного оси симметрии, и вектора $2_{xy}(\mathbf{b}/2) = \mathbf{a}/2$. Это означает, что в результате умножения получается поворот вокруг двухзаходной оси симметрии 4-го порядка. Для нахождения ее положения построим

NTN'-треугольник. Последовательность действий операций-сомножителей $2_1(y)$ и $2(xy)$ на произвольную точку определяет направление поворота вокруг двухзаходной винтовой оси 4-го порядка. В данном случае поворот осуществляется по часовой стрелке. Следовательно, вершина N' треугольника NTN' находится слева от вектора $\mathbf{T} = \mathbf{a}/2$ (рис. 4.27). Модуль вектора $\mathbf{T}$ равен $|\mathbf{T}| = a/2 = b/2$, следовательно, N' — вершина NTN'-треугольника будет находиться в точке с координатами (1/4, 1/4, 0). В частном случае, когда перемножаются повороты вокруг пересекающихся поворотных (не винтовых) осей второго порядка, мы приходим к $22N$-теореме точечной кристаллографии.

Рассмотрим теперь умножение операций винтовых поворотов 2-го порядка и скользящих отражений. Как уже можно предугадать, в результате мы будем получать зеркальные повороты с трансляционными компонентами, которые определяются трансляционными компонентами и взаимным расположением сомножителей.

Теорема 4.6. *Произведение отражения в плоскости* $\{m|\mathbf{t}_m\}$ *и поворота вокруг оси 2-го порядка* $\{2^1|\mathbf{t}_2\}$, *составляющей с плоскостью угол* α, *равно повороту вокруг зеркально-поворотной оси* $\mathring{N}$ *с элементарным углом поворота* 2α, *параллельной плоскости симметрии и перпендикулярной оси 2-го порядка. Ось* $\mathring{N}$ *проходит через* N' — *вершину треугольника* NTN', *основанием которого является вектор* $\mathbf{T} = (2^1\mathbf{t}_m + \mathbf{t}_2)_\perp$, *а ее особая точка смещена относительно точки пересечения оси 2-го порядка и плоскости на вектор* $(2^1\mathbf{t}_m + \mathbf{t}_2)_{||}$.

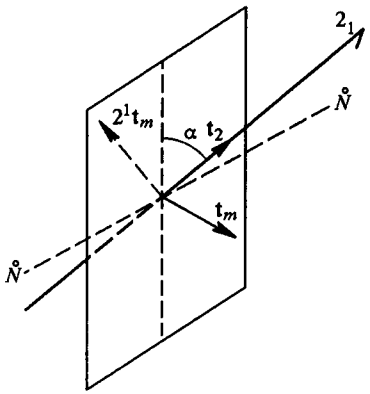


Рис. 4.28. К доказательству теоремы 4.6:
Вектор $\mathbf{t}_m$ лежит в плоскости отражения

Доказательство. Выберем начало координат в точке пересечения оси 2-го порядка и плоскости (рис. 4.28). Тогда произведение скользящего отражения и винтового поворота 2-го порядка может быть записано в виде

$$\{2^1|\mathbf{t}_2\} * \{m|\mathbf{t}_m\} = \{2^1 * m|2^1\mathbf{t}_m + \mathbf{t}_2\} = \{\mathring{N}\,|2^1\mathbf{t}_m + \mathbf{t}_2\}.$$

Как нам известно из $2m\mathring{N}$-теоремы, получившаяся в произведении зеркально-поворотная ось $\mathring{N}$ с элементарным углом поворота

2α располагается параллельно исходной плоскости и перпендикулярно оси 2-го порядка.

Представим трансляционную компоненту результирующей операции в виде суммы двух векторов — параллельного $(2^1\mathbf{t}_m + \mathbf{t}_2)_{||}$ и перпендикулярного $(2^1\mathbf{t}_m + \mathbf{t}_2)_\perp$ к получившейся зеркально-поворотной оси. Тогда

$$\{\mathring{N}\,|2^1\mathbf{t}_m + \mathbf{t}_2\} = \{\mathring{N}\,|(2^1\mathbf{t}_m + \mathbf{t}_2)_{||} + (2^1\mathbf{t}_m + \mathbf{t}_2)_\perp\}. \qquad (4.36)$$

Параллельная компонента получившегося зеркального поворота перемещает особую точку зеркально-поворотной оси на половину вектора $(2^1\mathbf{t}_m + \mathbf{t}_2)_{||}$, а перпендикулярная компонента сдвигает получившуюся ось относительно точки пересечения винтовой оси и скользящей плоскости на отрезок $(2^1\mathbf{t}_m + \mathbf{t}_2)_\perp/(2\sin\alpha)$ в направлении, образующем с вектором $(2^1\mathbf{t}_m + \mathbf{t}_2)_\perp$ угол $(\pi - \alpha)/2$, т. е. в вершину соответствующего NTN'-треугольника. Теорема доказана.

В качестве примера рассмотрим произведение отражения в скользящей плоскости симметрии $c(x)$ и винтового поворота вокруг оси 2-го порядка $2_1(xy)$, которые пересекаются под углом 45°.

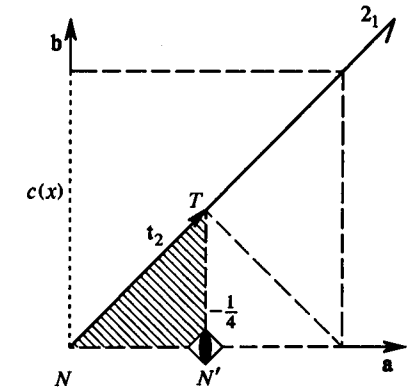


Рис. 4.29. Произведение винтового поворота $2^1_x(xy)$ и отражения в плоскости $c(x)$, пересекающихся под углом 45°, дает зеркальный поворот вокруг оси 4-го порядка с особой точкой, смещенной из координатной плоскости **ab** на $-\mathbf{c}/4$. Заштрихован NTN'-треугольник

Выберем начало координат в точке O пересечения оси 2-го порядка и плоскости симметрии (рис. 4.29). Запишем:

$$\left\{2^1_{xy}\middle|\frac{\mathbf{a}+\mathbf{b}}{2}\right\} * \left\{m_x\middle|\frac{\mathbf{c}}{2}\right\} = \left\{2^1_{xy} * m_x\middle|\frac{\mathbf{a}+\mathbf{b}}{2} + 2^1_{xy}\frac{\mathbf{c}}{2}\right\} =$$

$$= \left\{\mathring{4}^1_Z\middle|\frac{\mathbf{a}+\mathbf{b}}{2} - \frac{\mathbf{c}}{2}\right\}. \qquad (4.37)$$

В результате получился зеркальный поворот вокруг оси 4-го порядка, расположенной, как показано на рис. 4.29. При этом особая точка оси смещена из координатной плоскости **ab** на $-\mathbf{c}/4$.

Пусть имеем плоскость скользящего отражения и трансляцию $\mathbf{t}$, которую можно представить в виде суммы векторов $\mathbf{t}_{||}$, параллельного, и $\mathbf{t}_\perp$, перпендикулярного плоскости симметрии $\mathbf{t} = \mathbf{t}_{||} + \mathbf{t}_\perp$. Для их произведения справедлива

Теорема 4.7. *Произведение отражения в плоскости симметрии с трансляционной компонентой $\mathbf{t}_m$ и трансляции $\mathbf{t}$ эквивалентно отражению в плоскости симметрии с вектором скольжения $(\mathbf{t}_m + \mathbf{t})_{||}$, расположенной параллельно исходной на половине вектора $\mathbf{t}_\perp$.*

Доказательство. Выберем начало кристаллографической системы координат в произвольной точке на плоскости симметрии. Запишем произведение отражения и трансляции в операторном виде:

$$\{e|\mathbf{t}\} * \{m|\mathbf{t}_m\} = \{m|\mathbf{t}_m + \mathbf{t}\} = \{m|(\mathbf{t}_m + \mathbf{t})_\perp + (\mathbf{t}_m + \mathbf{t})_{||}\}.$$

Поскольку трансляционная компонента отражения $\mathbf{t}_m$ расположена параллельно плоскости, то $(\mathbf{t}_m + \mathbf{t})_\perp = \mathbf{t}_\perp$ и $(\mathbf{t}_m + \mathbf{t})_{||} = \mathbf{t}_m + \mathbf{t}_{||}$. Окончательно получаем:

$$\{e|\mathbf{t}\} * \{m|\mathbf{t}_m\} = \{m|(\mathbf{t}_m + \mathbf{t}_{||}) + \mathbf{t}_\perp\}. \qquad (4.38)$$

Полученный оператор описывает скользящее отражение с трансляционной компонентой $(\mathbf{t}_m + \mathbf{t}_{||})$ в плоскости, смещенной относительно начала координат на половину вектора $\mathbf{t}_\perp$. Теорема доказана.

В качестве примера рассмотрим произведение отражения в плоскости скользящего отражения $a(y)$ и трансляции $(\mathbf{a} + \mathbf{b})/2$ (рис. 4.30). Из рисунка видно, что параллельная плоскости компонента вектора $(\mathbf{a} + \mathbf{b})/2$, равная $\mathbf{a}/2$, складываясь с трансляционной компонентой скользящей плоскости, также равной $\mathbf{a}/2$,

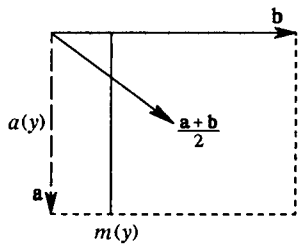


Рис. 4.30. Произведение отражения в скользящей плоскости $a(y)$ и трансляции $(\mathbf{a} + \mathbf{b})/2$ дает отражение в зеркальной плоскости симметрии, расположенной на половине вектора $[(\mathbf{a} + \mathbf{b})/2]_\perp$

даст в сумме трансляцию решетки **a**, поэтому в результате возникнет обычная зеркальная плоскость симметрии. Перпендикулярная составляющая трансляции $(\mathbf{a} + \mathbf{b})/2$, равная $\mathbf{b}/2$, сдвинет получившуюся плоскость параллельным переносом на вектор $\mathbf{b}/4$.

В результате мы получили зеркальную плоскость симметрии, сдвинутую относительно исходной на вектор $\mathbf{b}/4$.

Для умножения поворота вокруг оси симметрии с элементарным поворотом φ и трансляционной компонентой $\mathbf{t}_\varphi$ с трансляцией $\mathbf{t}$, которую можно представить в виде суммы двух векторов — параллельного $\mathbf{t}_{||}$ и перпендикулярного $\mathbf{t}_\perp$ оси симметрии, справедлива

Теорема 4.8. *Произведение поворота вокруг оси симметрии с элементарным углом поворота φ и винтовой компонентой $\mathbf{t}_\varphi$ с трансляцией $\mathbf{t}$ дает поворот вокруг оси симметрии с элементарным углом поворота φ и трансляционной компонентой $\mathbf{t}_{||} + \mathbf{t}_\varphi$, параллельной исходной и проходящей через вершину N' треугольника NTN' с основанием $\mathbf{t}_\perp$, причем точка N лежит на исходной оси.*

Доказательство. Выберем начало кристаллографической системы координат в некоторой точке N на оси симметрии и запишем произведение винтового поворота и трансляции в операторном виде:

$$\{e|\mathbf{t}\} * \{N(\varphi)|\mathbf{t}_\varphi\} = \{N(\varphi)|\mathbf{t}_\varphi + \mathbf{t}\} = \{N(\varphi)|(\mathbf{t}_\varphi + \mathbf{t})_{||} + (\mathbf{t}_\varphi + \mathbf{t})_\perp\}.$$

Поскольку трансляционная компонента винтовой оси параллельна самой оси, то $(\mathbf{t}_\varphi + \mathbf{t})_\perp = \mathbf{t}_\perp$, а $(\mathbf{t}_\varphi + \mathbf{t})_{||} = \mathbf{t}_\varphi + \mathbf{t}_{||}$. Тогда

$$\{e|\mathbf{t}\} * \{N(\varphi)|\mathbf{t}_\varphi\} = \{N(\varphi)|(\mathbf{t}_\varphi + \mathbf{t}_{||}) + \mathbf{t}_\perp\}.$$

В результате мы получили операцию поворота вокруг оси симметрии с элементарным углом поворота φ и винтовой компонентой $\mathbf{t}_{||} + \mathbf{t}_\varphi$. Наличие перпендикулярной составляющей трансляционной компоненты получившегося поворота $\mathbf{t}_\perp$ означает, что ось симметрии проходит не через начало координат, а смещена относительно него в вершину N' треугольника NTN', опирающегося на вектор переноса $\mathbf{t}_\perp$ как на основание. Теорема доказана.

В качестве примера рассмотрим произведение поворота вокруг поворотной оси 2-го порядка $2(z)$ и трансляции $(\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c})/2$. Выберем начало кристаллографической системы координат на оси симметрии (рис. 4.31) и запишем произведение в операторном виде:

$$\left\{e\left|\frac{\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c}}{2}\right.\right\} * \{2_Z^1|0\} = \left\{2_Z^1\left|\frac{\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c}}{2}\right.\right\}, \qquad (4.39)$$

что в соответствии с доказанной теоремой означает возникновение винтовой оси 2-го порядка с винтовой компонентой $\mathbf{c}/2$, проходящей через середину вектора $(\mathbf{a}+\mathbf{b})/2$ или, что то же самое, через середину вектора $(\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c})/2$.

Рассмотрим произведение поворотов вокруг оси N-го порядка и трансляции $\mathbf{t}_\perp$, перпендикулярной оси. Повороты образуют циклическую группу N-го порядка $\{e, \varphi_1, \ldots, \varphi_{N-1}\}$. Их произведения с трансляцией $\mathbf{t}_\perp$ описываются операторами $\{e|\mathbf{t}_\perp\}$, $\{\varphi_1|\mathbf{t}_\perp\}$, $\ldots$, $\{\varphi_{N-1}|\mathbf{t}_\perp\}$. Поскольку $\varphi_1, \ldots, \varphi_{N-1}$ — повороты на разные

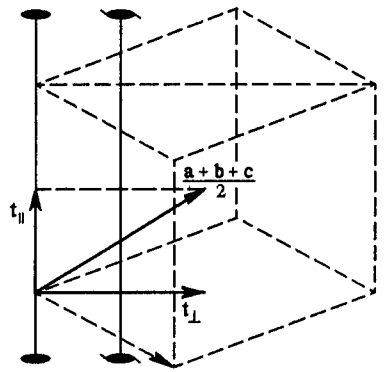


Рис. 4.31. Произведение поворота вокруг поворотной оси 2-го порядка и трансляции $(\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c})/2$ дает поворот вокруг винтовой оси 2-го порядка, проходящей через середину вектора трансляции $(\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c})/2$ параллельно исходной оси

углы, то эти операторы описывают повороты вокруг осей, проходящих через разные вершины N' соответствующих треугольников NTN'. Так, для оси 3-го порядка операторы $\{3^1|\mathbf{t}_\perp\}$ и $\{3^2|\mathbf{t}_\perp\}$ представляют повороты на углы 120° и 240° вокруг осей, расположенных симметрично относительно вектора $\mathbf{t}_\perp$ (рис. 4.31).

Рассмотрим теперь произведение зеркальных поворотов и трансляций. Представим зеркальный поворот как суперпозицию поворота вокруг некоторой оси с элементарным поворотом φ и отражения в плоскости, перпендикулярной оси, и представим вектор трансляции $\mathbf{t}$ в виде суммы векторов $\mathbf{t}_\parallel$ и $\mathbf{t}_\perp$, параллельного и перпендикулярного к оси поворота. Для их произведения справедлива

Теорема 4.9. *Произведение зеркального поворота вокруг оси с элементарным углом поворота φ и трансляции $\mathbf{t}$ дает зеркальный поворот, представляющий собой комбинацию поворота вокруг оси, смещенной относительно исходной в вершину N' треугольника NTN' с основанием $\mathbf{t}_\perp$, и отражения в плоскости, смещенной относительно особой точки исходной оси на вектор $\mathbf{t}_\parallel/2$.*

Доказательство. Выберем начало кристаллографической системы координат в точке пересечения оси поворота и плоскости отражения (в особой точке зеркально-поворотной оси). Запишем произведение операций симметрии в операторном виде:

$$\{e|\mathbf{t}\} * \{\overset{\circ}{N}(\varphi)|0\} = \{\overset{\circ}{N}(\varphi)|\mathbf{t}\} = \{\overset{\circ}{N}(\varphi)|\mathbf{t}_\parallel + \mathbf{t}_\perp\}.$$

Полученная операция симметрии представляет собой комбинацию поворота вокруг оси, смещенной относительно исходной оси в вершину N' треугольника NTN' и отражения в плоскости, смещенной относительно исходной на вектор $\mathbf{t}_\parallel/2$. Теорема доказана.

В качестве примера рассмотрим произведение зеркального поворота вокруг оси 4-го порядка и перпендикулярной трансляции. Пусть в кристаллографической системе координат с началом в

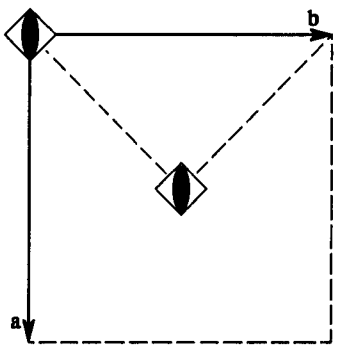


Рис. 4.32. Произведение зеркального поворота вокруг оси 4-го порядка и перпендикулярной трансляции $\mathbf{b}$

особой точке оси зеркальный поворот описывается оператором $\{\overset{\circ}{4}(z)|0\}$, а трансляция — $\{e|\mathbf{b}\}$. Тогда их произведение можно записать в виде

$$\{e|\mathbf{b}\} * \{\overset{\circ}{4}(z)|0\} = \{\overset{\circ}{4}(z)|\mathbf{b}\}, \qquad (4.40)$$

которое представляет собой зеркальный поворот вокруг оси 4-го порядка, расположенной так, как это показано на рис. 4.32.

Данная теорема имеет важное и часто используемое следствие.

Следствие. *Произведение инверсии в точке и трансляции дает инверсию в точке, смещенной относительно исходной на половину этой трансляции.*

Для того чтобы в этом убедиться, достаточно представить инверсию как зеркальный поворот 2-го порядка. Тогда непосредственно из теоремы 4.9 следует, что произведение зеркального поворота 2-го порядка на трансляцию эквивалентно зеркальному повороту вокруг оси, проходящей через середину трансляции.

Данное следствие позволяет нам найти расположение центров инверсии в кристаллическом пространстве. Выберем начало координат и начальный узел решетки в центре инверсии и будем перемножать инверсию со всевозможными трансляциями решетки. Центры инверсии будут возникать на серединах и концах векторов элементарных трансляций, а также всевозможных других трансляций решетки. При таком выборе начального узла центры инверсии будут располагаться в вершинах элементарной ячейки, на серединах ребер, в центрах граней и на пересечении телесных диагоналей параллелепипеда. Если решетка Бравэ центрирована, то центры инверсии будут располагаться также и на серединах центрирующих трансляций.

4.9. Пространственные (федоровские) группы симметрии кристаллических структур

Как уже отмечалось выше, любая изометрическая операция может быть описана оператором вида $\{\varphi|\mathbf{t}(\varphi)\}$. Множество всех таких операторов изоморфно группе всех движений, при которых трехмерное евклидово пространство самосовмещается. Эта группа бесконечна и непрерывна. Ее дискретные бесконечные подгруппы группы всех движений представляют собой пространственные группы симметрии, описывающие симметрию бесконечного кристаллического пространства.

Можно показать, что любая дискретная бесконечная подгруппа группы всех изометрических преобразований трехмерного евклидова пространства в себя (т. е. пространственная группа симметрии) содержит трехмерную подгруппу трансляций, т. е. кристаллическую решетку. Это означает, что все пространственные группы состоят лишь из элементов, совместимых с кристаллической решеткой, т. е. из элементов $\{\varphi|\mathbf{t}(\varphi)\}$, операция φ которых является кристаллографической точечной операцией. Таким образом, пространственные группы симметрии описывают все возможные виды симметрии кристаллического пространства.

Все 230 пространственных групп симметрии кристаллов были получены в 1890 г. русским кристаллографом Евграфом Степановичем Федоровым и иногда называются федоровскими группами симметрии. Несколько позже (в 1891 г.) полный список пространственных групп был получен чисто математическим путем немецким математиком Артуром Шенфлисом.

Каждая пространственная группа G представляет собой бесконечное множество изометрических операций, которые описываются операторами

$$\{e|0\},\ \{\varphi_1|\mathbf{t}(\varphi_1)\},\ \{\varphi_2|\mathbf{t}(\varphi_2)\},\ \ldots,\ \{\varphi_k|\mathbf{t}(\varphi_k)\},\ \ldots$$

В составе группового множества имеется подмножество

$$\{e|0\},\{e|\mathbf{a}\},\{e|\mathbf{b}\},\{e|\mathbf{c}\},\{e|\mathbf{a}+\mathbf{b}\},\ldots,\{e|2\mathbf{a}\},\{e|2\mathbf{b}\},\{e|2\mathbf{c}\},\ldots,$$

т. е. подгруппа трансляций. Как мы уже видели выше, умножение операторов, соответствующих элементам пространственных групп, в общем случае некоммутативно. Это означает, что пространственные группы не абелевы. Однако непосредственно можно убедиться, что умножение друг на друга трансляций коммутативно, т. е. все трансляционные подгруппы — абелевы.

Рассмотрим кристалл как непрерывную среду, т. е. будем иметь дело с характерными размерами, много большими, чем длины элементарных трансляций. При этом мы можем положить трансляции $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ равными нулю. Тогда каждая операция симметрии вида $\{\varphi|\mathbf{t}(\varphi)\}$ примет вид $\{\varphi|0\}$, т. е. станет точечной операцией. Бесконечное групповое множество пространственной группы превратится (гомоморфно отобразится) в конечное множество $\{e|0\}$, $\{\varphi_1|0\}$, $\{\varphi_2|0\}$, ..., $\{\varphi_n|0\}$, т. е. в одну из кристаллографических точечных групп $G_\text{т}$. При этом для каждой точечной кристаллографической группы $G_\text{т}$ существует множество пространственных групп, которые отображаются в данную точечную группу. Это множество пространственных групп называется *классом, отвечающим точечной группе* $G_\text{т}$, или просто классом $G_\text{т}$. Классы пространственных групп обозначаются так же, как и соответствующие им точечные группы симметрии.

Пространственные группы описывают микроструктуру кристаллического пространства, а точечные — его макроструктуру и физические свойства кристалла как физической среды, в частности, его огранку. Рассмотрим какой-либо кристалл, атомная структура которого инвариантна относительно винтовой оси. Пусть в кристаллическом пространстве под некоторым углом по отношению к этой оси проходит узловая плоскость, и эта плоскость реализуется в огранке кристалла в виде грани. Микроскопическое действие винтовой оси заключается в повороте этой сетки и смещении ее параллельно оси на некоторое расстояние, меньшее трансляции решетки, параллельной оси поворота. Это параллельное смещение плоскости на много порядков меньше, чем характерные размеры граней, ребер и других элементов, проявляющихся во внешней огранке кристалла. Поэтому с макроскопической точки зрения винтовой поворот будет проявляться как обычный точечный поворот соответствующего порядка.

Модули трансляционных компонент $\mathbf{t}(\varphi_k)$ элементов пространственной группы связаны с длинами элементарных трансляций кристаллической решетки. Поэтому изменяя длину трансляций решетки (например, в n раз), мы будем получать, вообще говоря, разные групповые множества пространственной группы, которые отличаются изменением в n раз всех трансляционных компонент

операций симметрии. Нетрудно видеть, что такие кристаллы будут иметь одинаковые с точностью до операции подобия атомные структуры, а их группы симметрии изоморфны. Если такого соответствия между пространственными группами нет, то они не изоморфны. Исключение составляют группы, которые отличаются друг от друга лишь наличием взаимно энантиоморфных винтовых осей, например, 3_1 и 3_2, которые являются взаимно изоморфными.

Как мы уже видели, добавление трансляции к точечной операции симметрии превращает ее в скользящую (винтовую) или переносит соответствующий элемент симметрии параллельно себе. Это означает, что набор особых направлений кристаллического пространства, симметрия которого описывается пространственными группами, принадлежащими одному и тому же классу, одинаков. Этот факт дает возможность построить систему обозначений пространственных групп на базе характеристики симметрично-неэквивалентных особых направлений, т. е. использовать международную систему обозначений точечных групп. В отличие от точечных групп, в символе пространственной группы мы должны указать не только элементы симметрии, характеризующие симметрично-неэквивалентные особые направления, но и задать решетку, точнее, генераторы трансляционной подгруппы. Поскольку мы рассматриваем лишь взаимно неизоморфные пространственные группы и игнорируем различие длин элементарных трансляций в каждом конкретном кристалле, то нам достаточно задать лишь ориентацию элементарных трансляций относительно элементов симметрии (относительно особых направлений), т. е. решетку Бравэ.

Таким образом, символ пространственной группы содержит символ решетки Бравэ и международный символ точечной группы, к классу которой принадлежит данная пространственная группа. При этом символы осей и плоскостей симметрии в символе могут изменяться на символы винтовых осей и скользящих плоскостей в соответствии с их наличием в данном конкретном кристаллическом пространстве. Так, например, к классу C_{2h} принадлежат пространственные группы с символами $P\frac{2}{m}$, $P\frac{2_1}{m}$, $B\frac{2}{m}$, $P\frac{2}{b}$, $P\frac{2_1}{b}$ и $B\frac{2}{b}$.

Все множество пространственных групп разбивается на два больших подмножества — *симморфные и несимморфные пространственные группы*. Симморфные пространственные группы содержат в качестве подгрупп точечные группы симметрии, отвечающие классу, к которому принадлежит данная пространственная группа. Упрощенно симморфные группы могут быть представлены как точечные группы, к групповому множеству которых добавлены трансляции решетки Бравэ. Символы симморфных групп представляют собой комбинацию символа решетки Бравэ и международного символа точечной группы (класса). Так, например, среди

пространственных групп, принадлежащих классу C_{2h}, имеются две симморфные пространственные группы: $P\frac{2}{m}$ и $B\frac{2}{m}$.

Число симморфных пространственных групп легко получить, если учесть, что 32 точечным группам симметрии соответствуют 14 решеток Бравэ. При этом в триклинной сингонии двум точечным группам соответствует одна решетка Бравэ (две симморфные группы), в моноклинной сингонии три точечные группы и две решетки Бравэ (6 симморфных групп), в ромбической сингонии число симморфных пространственных групп 13, в тетрагональной — 16, в гексагональной — 21 и в кубической — 15. Таким образом, общее число симморфных пространственных групп — 73. Оставшиеся пространственные группы принадлежат несимморфным группам.

Графически пространственные группы изображаются в виде графика, который представляет собой символическое изображение элементов симметрии пространственной группы на чертеже с учетом их взаимного расположения и ориентации. Поскольку пространственные группы бесконечны, то и полный график пространственной группы также будет бесконечным. На практике изображают лишь элементы симметрии, лежащие внутри и на границе элементарной ячейки кристалла. При этом исходят из произвольности длин трансляций, соблюдая, однако, взаимное соотношение длин элементарных трансляций и их ориентацию, характерные для данной сингонии.

В качестве примера изобразим график пространственной группы $P\frac{2_1}{b}$. Пусть трансляции **a** и **b** решетки располагаются в плоскости чертежа. Группа $P\frac{2_1}{b}$ принадлежит к классу C_{2h} моноклинной

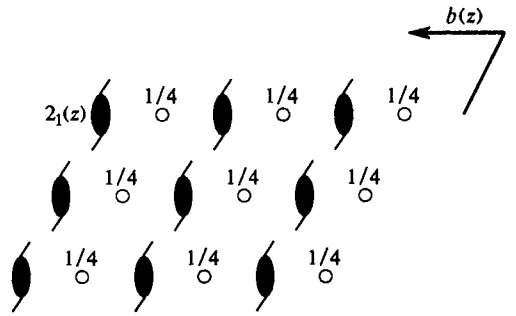


Рис. 4.33. К построению графика пространственной группы $P\frac{2_1}{b}$

сингонии, поэтому трансляции имеют произвольные длины **a** и **b** и расположены под некоторым произвольным углом γ (рис. 4.33). Трансляция **c** перпендикулярна трансляциям **a** и **b** и, следовательно, перпендикулярна плоскости чертежа. Буква P в символе

пространственной группы указывает на моноклинную примитивную решетку Бравэ, что означает отсутствие внутри элементарной ячейки трансляций более коротких, чем $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$.

Изобразим на чертеже элементы симметрии, указанные в символе пространственной группы, — винтовую ось 2-го порядка, параллельную оси Z (перпендикулярную плоскости чертежа), и перпендикулярную оси плоскость скользящего отражения b, лежащую в плоскости чертежа.

Винтовые оси 2-го порядка будут «размножаться» трансляциями $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $(\mathbf{a}+\mathbf{b})/2$, $(\mathbf{b}+\mathbf{c})/2$. Умножая поворот вокруг винтовой оси 2-го порядка на перпендикулярные трансляции $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $(\mathbf{a}+\mathbf{b})/2$, получим новые винтовые оси на половинках этих трансляций. Найдем произведения поворотов вокруг винтовых осей и отражений в скользящей плоскости. Запишем в операторном виде:

$$\left\{m_z\middle|\frac{\mathbf{b}}{2}\right\} * \left\{2_z^1\middle|\frac{\mathbf{c}}{2}\right\} = \left\{m_z * 2_z^1\middle| m_z\frac{\mathbf{c}}{2}+\frac{\mathbf{b}}{2}\right\}\left\{\bar{1}\middle|\frac{\mathbf{b}}{2}-\frac{\mathbf{c}}{2}\right\}.$$

Это означает, что результирующей операцией является инверсия в точке, смещенной на вектор $(\mathbf{b}-\mathbf{c})/4$ из точки пересечения оси и плоскости. Такие рассуждения можно повторить для каждой из бесконечного множества винтовых осей 2-го порядка.

Итак, мы получили часть бесконечного множества элементов симметрии пространственной группы $P\frac{2_1}{b}$. Нам остается выбрать

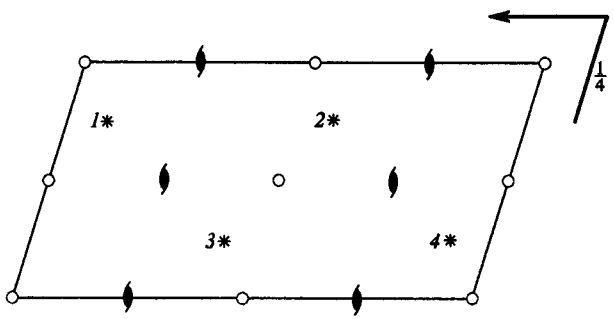


Рис. 4.34. График пространственной группы $P\frac{2_1}{b}$:

Тонкими линиями обозначены границы элементарной ячейки. Показано положение в элементарной ячейке четырех точек, которые получаются из одной операциями симметрии группы. Эти точки являются частью бесконечного множества гомологичных точек, полученных из одной всеми операциями симметрии данной пространственной группы (правильной системы точек)

начало координат, связать с ним начальный узел кристаллической решетки и ограничиться элементами симметрии, находящимися внутри элементарной ячейки. Как правило, начало координат выбирается в «самой симметричной точке» кристаллического пространства, т. е. там, где пересекается наибольшее число

элементов симметрии. Однако если в пространственной группе имеется инверсия, то начало координат чаще всего выбирается в центре инверсии. Это связано с тем, что при разложении периодических функций, характеризующих кристалл, в ряд Фурье коэффициенты разложения центросимметричных функций являются действительными числами, если начало координат выбрано в центре инверсии. В соответствии с этим обозначаем границы основания элементарной ячейки (рис. 4.34.) Учтем также, что при выборе начала координат в центре инверсии скользящие плоскости смещаются относительно начала координат на $\mathbf{c}/4$.

4.10. Орбиты пространственных групп

Аналогично тому, как были введены орбиты точечных групп, рассмотрим действие пространственной группы G на множестве геометрических объектов A. Элементами множества A могут быть, например, атомы, молекулы, точки кристаллического пространства и другие объекты. Пространственная группа выделит некоторое бесконечное подмножество (орбиту) взаимно неразличимых объектов.

Мы уже отмечали, что множество взаимно гомологичных точек кристаллического пространства является орбитой (правильной системой точек) некоторой пространственной группы.

Введенная в § 3.1 классификация орбит остается применимой и к орбитам пространственных групп, в частности, правильные системы точек пространственных групп могут быть общими и частными. Среди них также можно выделить нехарактеристические правильные системы точек, которые одновременно инвариантны относительно некоторой пространственной надгруппы по отношению к «породившей» данную правильную систему группе.

Правильные системы точек пространственных групп представляют собой дискретные бесконечные множества точек, заполняющих кристаллическое пространство. Из бесконечного множества элементов, принадлежащих одной орбите пространственной группы, можно выделить конечное подмножество элементов, которые располагаются внутри выбранной элементарной ячейки в кристаллическом пространстве. Это подмножество обладает тем замечательным свойством, что все остальные точки правильной системы можно получить параллельными переносами содержимого элементарной ячейки всевозможными трансляциями кристаллической решетки.

Зная операторы элементов пространственной группы, можно записать в кристаллографическом базисе координаты всех точек правильной системы через координаты одной произвольно заданной. Такая запись осуществляется непосредственно воздействием

операторов на одну точку по правилу действия операторов на точки кристаллического пространства.

Проиллюстрируем все сказанное на примере пространственной группы $P\frac{2_1}{b}$. График этой группы был построен в § 4.9 (рис. 4.34).

Зафиксируем произвольную точку *1* с координатами x, y, z внутри элементарной ячейки и будем действовать на нее операторами пространственной группы, отмечая при этом лишь те точки, которые не выходят за границы элементарной ячейки.

Точка *2* получена из точки *1* операцией скользящего отражения в плоскости b, параллельной плоскости чертежа и поднятой относительно начала координат на высоту $\mathbf{c}/4$. Поэтому точки *1* и *2* имеют разную z-координату и находятся на разной высоте по отношению к плоскости чертежа. Точка *3* получена из точки *1* поворотом вокруг винтовой оси 2-го порядка, т. е. поворотом на 180° и последующим переносом на вектор $\mathbf{c}/2$. И, наконец, точка *4* получается из точки *1* инверсией в центре инверсии, расположенным на половине телесной диагонали элементарного параллелепипеда. Можно непосредственно убедиться, что преобразования точки *1* всеми остальными операциями симметрии пространственной группы дадут точку, лежащую за пределами элементарной ячейки.

Заметим, что обозначение в виде «крестиков» и «кружков» точек стереографической проекции, которые были получены проектированием точек, лежащих на разных частях сферы проекций, неприемлемо для изображения элементов правильных систем точек пространственных групп. Точки на графиках пространственных групп могут иметь самые разные значения всех трех координат, и их положение относительно плоскости чертежа можно охарактеризовать какими-либо значками лишь в небольшом числе случаев.

Запишем координаты полученных точек. Координаты точки *2* получаем действием на точку *1* оператором скользящего отражения $\{m_z|\mathbf{b}/2+\mathbf{c}/2\}$:

$$\left\{m_z\middle|\frac{\mathbf{b}}{2}+\frac{\mathbf{c}}{2}\right\}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}x\\y\\-z\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}0\\1/2\\1/2\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}x\\1/2+y\\1/2-z\end{pmatrix}. \qquad (4.41)$$

Координаты точки *3* получаем действием на точку *1* оператором винтового поворота $\{2_z|\mathbf{a}+\mathbf{b}/2+\mathbf{c}/2\}$:

$$\left\{2_z\middle|\mathbf{a}+\frac{\mathbf{b}}{2}+\frac{\mathbf{c}}{2}\right\}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-x\\-y\\z\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}1\\1/2\\1/2\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1-x\\1/2-y\\1/2+z\end{pmatrix}. \qquad (4.42)$$

Наконец, координаты точки *4* получим, если подействуем на точку *1* оператором инверсии $\{\bar{1}|\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c}\}$:

$$\{\bar{1}|\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c}\}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-x\\-y\\-z\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}1\\1\\1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1-x\\1-y\\1-z\end{pmatrix}. \qquad (4.43)$$

Таким образом, координаты точек правильной системы, которые находятся внутри элементарной ячейки, могут быть записаны в следующем виде:

1. x, y, z;
2. x, $\frac{1}{2}+y$, $\frac{1}{2}-z$;
3. $1-x$, $\frac{1}{2}-y$, $\frac{1}{2}+z$;
4. $1-x$, $1-y$, $1-z$.

Здесь, как и ранее, предполагается, что координаты точек измеряются в долях длин ребер элементарной ячейки.

Любые другие точки правильной системы могут быть получены из этих четырех параллельными переносами на любые векторы трансляций решетки. Практически это можно осуществить, прибавляя к каждой из координат данных четырех точек целые (положительные или отрицательные) числа. Так, например, к данной правильной системе точек принадлежат точки $1+x$, $3/2+y$, $1/2-z$; $-x$, $7/2-y$, $-9/2+z$; и т. д. При этом координаты точек обычно записывают таким образом, чтобы они не содержали целого числа трансляций, т. е. их трансляционные слагаемые не превышали бы 1. Так, координату точки *4* обычно записывают в виде $-x$, $-y$, $-z$, и окончательно координаты точек данной правильной системы запишутся в виде, который общепринят:

1. x, y, z;
2. x, $\frac{1}{2}+y$, $\frac{1}{2}-z$;
3. $-x$, $\frac{1}{2}-y$, $\frac{1}{2}+z$;
4. $-x$, $-y$, $-z$.

Число точек правильной системы, приходящихся на элементарную ячейку, называется *кратностью правильной системы точек*. В данном случае для группы $P\frac{2_1}{b}$ кратность правильной системы равна 4.

Перейдем теперь к рассмотрению разных типов правильных систем точек (орбит). В точечных группах симметрии правильная система имеет тривиальный стабилизатор (т. е. в группе не

существует операций симметрии, кроме единичной, переводящей точки в себя) в том случае, если точки не лежат на элементах симметрии. Этот случай соответствует общей или нехарактеристической правильной системе точек. Всегда, когда точка находится на каком-либо элементе симметрии точечной группы, она принадлежит частной орбите. Рассмотрим правильные системы точек, лежащих на элементах пространственной симметрии.

Пусть точки правильной системы располагаются на элементах симметрии без трансляционных компонент (на элементах точечной симметрии). В этом случае для каждой точки правильной системы имеется нетривиальный стабилизатор, который определяется циклическими подгруппами элементов симметрии, на которых располагается точка. Такие правильные системы точек являются частными. Так, например, в пространственной группе $P\frac{2_1}{b}$ частной является правильная система, исходная точка которой совпадает с центром инверсии и имеет координаты 0, 0, 0. Подставляя эти значения в координаты точек правильной системы пространственной группы $P\frac{2_1}{b}$, получаем, что остаются лишь две точки с координатами

$$1.\ 0,\ 0,\ 0;$$
$$2.\ 0,\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}.$$

Частные правильные системы точек пространственных групп могут быть *беспараметрическими* и иметь один или два *свободно задаваемых параметра*. Все три координаты x, y, z точек беспараметрических правильных систем имеют конкретные значения. Так, например, рассмотренная выше частная правильная система точек пространственной группы $P\frac{2_1}{b}$ с координатами $0,0,0$ и $0,1/2,1/2$ является беспараметрической. Если же одна или две координаты частной правильной системы могут принимать произвольные значения (вместо числа на соответствующем месте записывается буква x, y или z), то говорят, что такая частная правильная система имеет один или два свободно задаваемых параметра. Общие правильные системы точек имеют три свободно задаваемых параметра.

Рассмотрим теперь случай, когда точка правильной системы располагается на винтовой оси или скользящей плоскости. Если циклическая группа, отвечающая винтовой оси, не содержит конечных подгрупп, то для каждой точки на оси характерен лишь тривиальный стабилизатор. То же справедливо и для скользящих плоскостей. Таким образом, правильные системы точек, лежащих на таких элементах симметрии, не являются частными.

Рассмотрим в группе $P\frac{2_1}{b}$ правильную систему точек, лежащих на скользящих плоскостях типа b. Подставим в координаты точек

правильной системы значения координат точки на плоскости x, y, $1/4$:

$$1.\ x,\ y,\ \frac{1}{4};$$
$$2.\ x,\ \frac{1}{2}+y,\ \frac{1}{4};$$
$$3.\ -x,\ \frac{1}{2}-y,\ \frac{3}{4};$$
$$4.\ -x,\ -y,\ \frac{3}{4}.$$

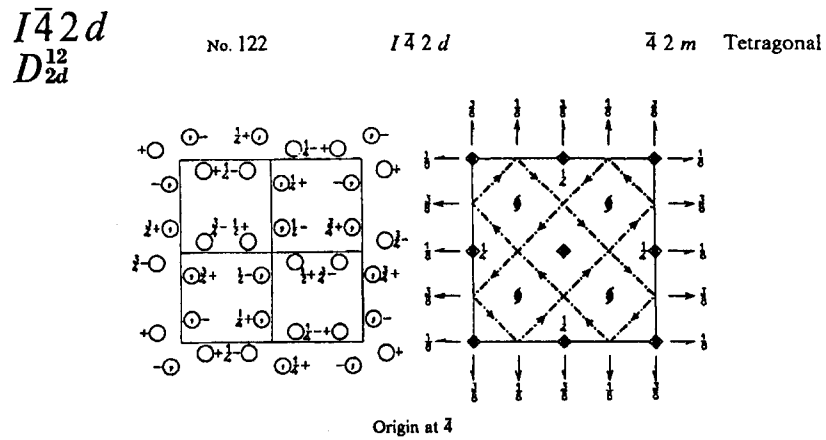
Как мы и ожидали, кратность данной правильной системы точек равна 4. Однако можно заметить, что точка *1* связана с точкой *2* помимо скользящего отражения еще и переносом на вектор $\mathbf{b}/2$, таким же переносом связаны и точки *3* и *4*. Таким образом, данная правильная система оказалась инвариантной относительно трансляции $\mathbf{b}/2$. При этом, если считать, что трансляция $\mathbf{b}$ укорачивается вдвое, то скользящая плоскость b превращается в зеркальную плоскость m и данная правильная система точек оказывается инвариантной относительно пространственной группы $P\frac{2_1}{m}$. Таким образом, правильная система точек, лежащих на скользящей плоскости, является нехарактеристической орбитой (правильной системой). Аналогично для точек, лежащих на винтовой оси, характерно сокращение вдвое трансляции $\mathbf{c}$.

Подробные сведения обо всех 230 пространственных группах симметрии, включая их графики и сведения обо всех общих и частных правильных системах точек, приводятся в I томе «International Tables for X-ray Crystallography» (далее — Интернациональные таблицы), которые издаются Международным Союзом кристаллографов.

В качестве примера приведем сведения о пространственной группе $I\bar{4}2d$, которые можно получить из Интернациональных таблиц. Данная группа характерна для практически важных кристаллов семейства дигидрофосфата калия (KDP) KH_2PO_4. На рис. 4.35 представлена страница Интернациональных таблиц, на которой приведены сведения об интересующей нас группе.

В левом верхнем углу страницы приведен символ пространственной группы $I\bar{4}2d$ и символ класса D_{2d}^{12}, к которому принадлежит данная группа. Число 12, стоящее вверху символа класса, по Шенфлису, указывает на порядковый номер данной группы из всех пространственных групп, принадлежащих данному классу. Правее приводится порядковый номер данной пространственной группы среди всех 230 пространственных групп — 122. В правом углу записан международный символ класса $\bar{4}2m$ и указана принадлежность группы к тетрагональной сингонии. Ниже при-

водится проекция общей правильной системы точек на координатную плоскость XY (слева) и график данной пространственной группы (справа). Для каждой общей и частной правильной си-



$I\bar{4}2d$
D_{2d}^{12}

No. 122 $I\bar{4}2d$ $\bar{4}2m$ Tetragonal

Origin at $\bar{4}$

Number of positions, Wyckoff notation, and point symmetry			Co-ordinates of equivalent positions (0,0,0; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$)+	Conditions limiting possible reflections
				General:
16	e	1	x,y,z; $\bar{x},\frac{1}{2}+y,\frac{1}{2}-z$; $\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}-y,\bar{z}$; $\bar{y},\bar{x},\frac{1}{2}+z$; $\frac{1}{2}+y,\frac{1}{2}+x,z$; $y,\bar{x},\bar{z}$; $\bar{y},\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}+z$.	hkl: $h+k+l=2n$ $0kl$: $(k+l=2n)$ hhl: $(l=2n)$; $2h+l=4n$ $h00$: $(h=2n)$ $hh0$: $(h=2n)$
				Special: as above, plus
8	d	2	$x,\frac{1}{4},\frac{1}{8}$; $\bar{x},\frac{3}{4},\frac{1}{8}$; $\frac{3}{4},x,\frac{7}{8}$; $\frac{1}{4},\bar{x},\frac{7}{8}$.	no extra conditions
8	c	2	$0,0,z$; $0,0,\bar{z}$; $0,\frac{1}{2},\frac{1}{4}+z$; $0,\frac{1}{2},\frac{1}{4}-z$.	hkl: $2k+l=2n+1$ or $4n$
4	b	$\bar{4}$	$0,0,\frac{1}{2}$; $0,\frac{1}{2},\frac{3}{4}$.	
4	a	$\bar{4}$	$0,0,0$; $0,\frac{1}{2},\frac{1}{4}$	

Рис. 4.35. Справочные сведения о пространственной группе $I\bar{4}2d$, приведенные в Интернациональных таблицах для рентгеновской кристаллографии

стемы точек приводится (слева направо): кратность, буквенное обозначение Уайкова, элементы симметрии, на пересечении которых находятся точки данной правильной системы точек (группа собственной симметрии элементов данной орбиты), и, наконец, координаты всех точек данной правильной системы. Из списка правильных систем точек видно, что для данной пространственной группы характерны две беспараметрические частные правильные системы точек (a и b) и два типа правильных систем точек с одним

параметром (c и d). Символ базиса решетки Бравэ

$$\left(0,0,0;\ \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)+$$

указывает, что приведены координаты точек, не связанных трансляцией 1/2, 1/2, 1/2, и для получения координат всех точек правильной системы необходимо каждую точку правильной системы, приведенную в таблице, перенести на данный вектор трансляции I-решетки.

4.11. Пространственные группы триклинной и моноклинной сингоний

Проведем обзор пространственных групп симметрии. Все 230 пространственных групп можно получить или чисто математически, или геометрически, комбинируя различные элементы симметрии, рассмотренные выше. Мы воспользуемся геометрическим способом вывода групп.

Принцип вывода пространственных групп базируется на комбинировании точечного класса и решетки Бравэ. Будем использовать международный символ точечной группы, соответствующей классу пространственных групп, и символы решеток Бравэ, возможных в данной сингонии. При этом в каждой позиции международного символа будем последовательно заменять символ точечного элемента симметрии на символ возможной винтовой оси или скользящей плоскости. При комбинировании скользящих плоскостей по разным позициям следует иметь в виду, что вектор скольжения всегда параллелен плоскости, поэтому не может, например, плоскость типа a располагаться на первой позиции символа и т. д. Если некоторым допустимым преобразованием кристаллографической системы координат символы двух пространственных групп могут быть приведены к одинаковому виду, то такие группы будут изоморфными (эквивалентными). Понятие допустимого преобразования было сформулировано в § 4.1.

Начнем вывод пространственных групп с групп триклинной и моноклинной сингонии.

Триклинной сингонии принадлежат две точечные группы $C_1 = 1$ и $C_i = \bar{1}$, и для нее характерна примитивная решетка Бравэ. Поэтому оба триклинных класса содержат лишь симморфные пространственные группы $P1$ и $P\bar{1}$. Группа $P1$ имеет только общую правильную систему точек с кратностью 1, а группа $P\bar{1}$ — общую кратности 2 и частные кратности 1, совпадающие с центрами инверсии.

В моноклинной сингонии пространственные группы принадлежат трем классам: $C_2 = 2$, $C_S = m$ и $C_{2h} = \frac{2}{m}$ с примитивной и бокоцентрированной решетками Бравэ. Мы можем сразу

написать символы симморфных пространственных групп, комбинируя символ решеток Бравэ и международные символы перечисленных точечных групп. Таким образом мы получаем группы $P2$, Pm, $P\frac{2}{m}$, $B2$, Bm и $B\frac{2}{m}$.

Будем далее последовательно заменять символы элементов симметрии в обозначениях симморфных групп на винтовые и скользящие, проверяя на эквивалентность получившиеся группы ранее

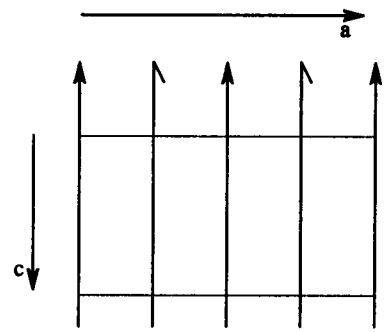


Рис. 4.36. График пространственной группы $B2$ ($B2_1$):

Стрелками показаны направления и величины векторов трансляций. Тонкой линией обозначены границы элементарной ячейки

полученным. В *классе* C_2 мы таким образом получим группы $P2_1$ и $B2_1$. Группа $B2_1$ эквивалентна группе $B2$. Действительно, график обеих групп содержит взаимно параллельные чередующиеся поворотные и винтовые оси 2-го порядка, которые получаются при умножении обычного или винтового поворота 2-го порядка на центрирующую трансляцию $(\mathbf{a}+\mathbf{c})/2$ (рис. 4.36).

Пространственные группы *класса* C_S можно получить, изменяя символ зеркальной плоскости m в обозначении симморфных

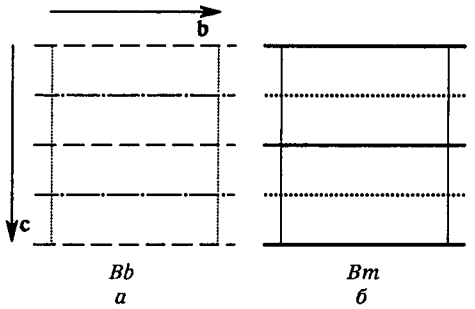


Рис. 4.37. Графики пространственных групп Bb (*а*) и Bm (*б*):

Стрелками показаны направления и величины векторов трансляций. Тонкой линией обозначены границы элементарной ячейки

групп на символы скользящих плоскостей. Однако учитывая, что координатные оси $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$ в моноклинных кристаллах мы можем выбирать произвольно по трансляциям в плоскости, перпендикулярной оси Z, можно убедиться, что группы Pa, Pb и Pn могут быть преобразованы друг в друга допустимым в данной сингонии преобразованием координат $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$, и в этом смысле все три перечисленные группы эквивалентны.

В Интернациональных таблицах принята система координат, при которой символом данной группы является Pb. Группа Bb не эквивалентна группе Bm, так как дополнительная трансляция $(\mathbf{a}+\mathbf{c})/2$ приводит в группе Bb к чередованию плоскостей типов b и n (рис. 4.37*а*), тогда как в группе Bm чередуются плоскости типов m и a (рис. 4.37*б*).

Наконец, аналогичный анализ приводит еще к четырем пространственным группам, принадлежащим *классу* C_{2h}: $P\frac{2_1}{m}$, $P\frac{2}{b}$, $P\frac{2_1}{b}$, $B\frac{2}{b}$. На рис. 4.38 приведены графики пространственных групп $P\frac{2}{b}$ и $B\frac{2}{b}$. График группы $B\frac{2}{b}$ можно построить исходя из графика пространственной группы $P\frac{2}{b}$ (рис. 4.38*а*). Для этого к

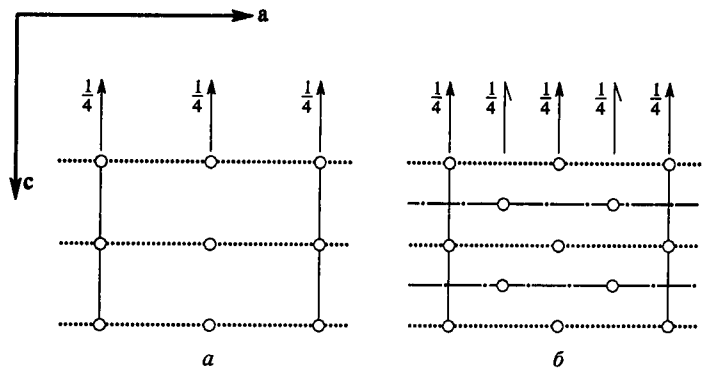


Рис. 4.38. Графики пространственных групп $P\frac{2}{b}$ (*а*) и $B\frac{2}{b}$ (*б*)

групповому множеству $P\frac{2}{b}$ необходимо добавить центрирующую трансляцию $(\mathbf{a}+\mathbf{c})/2$ и перемножить ее со всеми операциями группы $P\frac{2}{b}$. Таким образом мы получим плоскости типа n, параллельные плоскостям b и смещенные относительно них на вектор $\mathbf{c}/4$, винтовые оси 2-го порядка, параллельные поворотным осям 2-го порядка, и центры инверсии, смещенные относительно центров инверсии группы $P\frac{2}{b}$ на вектор $(\mathbf{a}+\mathbf{c})/4$ (рис. 4.38*б*).

Таблица 4.2. **Пространственные группы симметрии триклинной и моноклинной сингоний**

Номер группы	Класс	Символ	Номер группы	Класс	Символ
1	C_1^1	$P1$	2	C_1^2	$P\bar{1}$
3	C_2^1	$P2$	4	C_2^2	$P2_1$
5	C_2^3	$B2$	6	C_S^1	Pm
7	C_S^2	Pb	8	C_S^1	Bm
9	C_S^2	Bb	10	C_{2h}^1	$P\frac{2}{m}$
11	C_{2h}^2	$P\frac{2_1}{m}$	12	C_{2h}^3	$B\frac{2}{m}$
13	C_{2h}^4	$P\frac{2}{b}$	14	C_{2h}^5	$P\frac{2_1}{b}$
15	C_{2h}^6	$B\frac{2}{b}$			

Таким образом, мы получили 15 пространственных групп, принадлежащих триклинной и моноклинной сингониям. Их полный список приведен в табл. 4.2.

4.12. Пространственные группы ромбической сингонии

Рассмотрим теперь пространственные группы, принадлежащие трем классам ромбической сингонии: $D_2 = 222$, $C_{2v} = mm2$ и $D_{2h} = mmm$. Для ромбической сингонии характерны примитивная P, базоцентрированная C, гранецентрированная F и объемноцентрированная I решетки Бравэ. Обзор пространственных групп ромбической сингонии проведем отдельно для каждого класса.

Класс $D_2 = 222$. Симморфные пространственные группы этого класса получаются комбинацией решеток Бравэ с точечной группой. Таким образом, мы получаем пространственные группы $P222$, $C222$, $F222$ и $I222$. Все три особых направления в кристаллическом пространстве, описываемом пространственными группами класса D_2, одинаковы, хотя и симметрично неэквивалентны (см. §4.1). Поэтому допустимыми являются все возможные перестановки координатных осей по всем трем особым направлениям. Это означает, что, например, пространственные группы $P222_1$, $P22_12$ и $P2_122$ взаимно изоморфны. С учетом этого получаем, что взаимно неизоморфными группами с примитивной решеткой являются $P222_1$, $P2_12_12$ и $P2_12_12_1$.

В группах с непримитивными решетками вариантов еще меньше, так как центрирующая трансляция, перемножаясь с поворотными осями 2-го порядка, дает винтовые оси, расположенные на половине этой трансляции, т. е. приводит к чередованию взаимно параллельных винтовых и поворотных осей.

Рассмотрим группу $C222_1$. Для построения ее графика построим сначала график пространственной группы $P222_1$ (рис. 4.39*а*). Особенностью графика является то, что поворот-

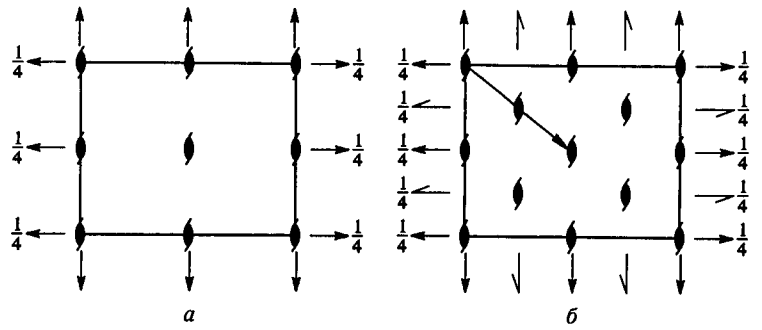


Рис. 4.39. Графики пространственных групп $P222_1$ (*а*) и $C222_1$ (*б*):

Стрелкой на графике пространственной группы $C222_1$ показана центрирующая трансляция $(\mathbf{a}+\mathbf{b})/2$ C-решетки

ные оси $2(y)$ располагаются на уровне $\mathbf{c}/4$ относительно осей $2(x)$. В этом можно убедиться непосредственно, перемножив повороты

$$2_1^1(z) * 2^1(x) = \left\{2_z^1\middle|\frac{\mathbf{c}}{2}\right\} * \{2_x^1|0\} = \left\{2_z^1 * 2_x^1\middle|\frac{\mathbf{c}}{2}\right\} = \left\{2_y^1\middle|\frac{\mathbf{c}}{2}\right\}. \quad (4.44)$$

Умножим теперь все операции симметрии группы $P222_1$ на центрирующую трансляцию $(\mathbf{a}+\mathbf{b})/2$. При этом получатся винтовые оси $2_1(z)$, расположенные на половине этой трансляции, винтовые оси $2_1(y)$, параллельные плоскости $\mathbf{ab}$ и смещенные относительно оси $2(y)$ на $\mathbf{a}/4$, и винтовые оси $2_1(x)$, смещенные относительно осей $2(x)$ на $\mathbf{b}/4$ (рис. 4.39*б*).

С учетом того, что параллельно каждому особому направлению располагаются поворотные и винтовые оси, полный символ данной пространственной группы можно записать как $C2(2_1)2(2_1)2_1$. Это означает, что график пространственной группы $C222_1$ является также графиком групп $C2_12_12_1$, $C22_12_1$ и $C2_122_1$, т. е. эти группы взаимно изоморфны.

Аналогично рассуждая, можно показать, что в классе 222 имеются лишь три пространственные группы с гранецентрированной и объемноцентрированной решеткой — $F222$, $I222$ и $I2_12_12_1$.

Класс $D_{2h} = mmm$. Для кристаллов этого класса все три особых направления одинаковы, хотя и симметрично неэквивалентны, поэтому допустимыми преобразованиями являются перестановки осей координат. Симморфные пространственные группы этого класса имеют символы $Pmmm$, $Cmmm$, $Fmmm$ и $Immm$.

Символы несимморфных групп с примитивной решеткой можно получить, записывая последовательно на каждой позиции символы плоскостей типов a, b, c, n, m. Заметим, что одна и та же плоскость скользящего отражения может иметь разный символ в разных кристаллографических системах координат. Так, например, плоскость a_Z станет плоскостью b_Z при перестановке осей X и Y. Среди плоскостей симметрии особое место занимают плоскости типов m и n, которые не изменяют своего символа для всех допустимых в ромбической сингонии преобразований кристаллографической системы координат.

Перечисление несимморфных пространственных групп класса D_{2h} начнем с групп $Pmmm$ и $Pnnn$. Будем заменять символы зеркальных плоскостей m на клиноплоскости n и обратно. Заменяя по одному символу, получим группы $Pmmn$ и $Pnnm$. Как мы уже видели, перестановка осей координат не изменит характера плоскостей — зеркальная плоскость останется зеркальной, а клиноплоскость — клиноплоскостью, поэтому группы $Pmmn$, $Pmnm$ и $Pnmm$ взаимно изоморфны. Аналогично взаимно изоморфными являются и группы $Pnnm$, $Pnmn$ и $Pmnn$.

Заменим теперь один из символов m и n в группах $Pmmm$ и $Pnnn$ на символ скользящей плоскости $a(b,\ c)$. Первый символ может быть заменен лишь на буквы b и c, так как трансляционная

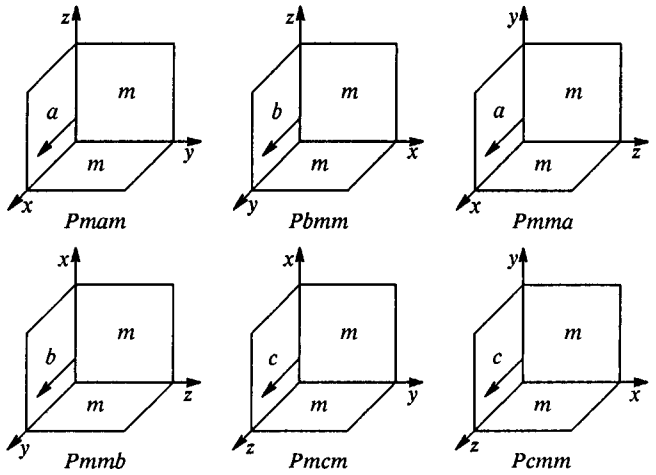


Рис. 4.40. Взаимное расположение двух зеркальных и скользящей плоскости симметрии и символы взаимно изоморфных пространственных групп при разном выборе кристаллографической системы координат

компонента скользящей плоскости параллельна самой плоскости, второй символ — на a или c, третий — на a или b. Допустимые преобразования кристаллографической системы координат теперь

изменяют символ группы, и мы можем таким образом получить все пространственные группы, изоморфные данной. На рис. 4.40 показано взаимное расположение двух зеркальных и одной скользящей плоскости отражения при разных вариантах расположения осей координат и символы соответствующих взаимно изоморфных пространственных групп. Заметим, что направления осей координат и длины элементарных трансляций обычно можно получить непосредственно из графика пространственной группы по взаимному расположению элементов симметрии. Поэтому в дальнейшем при построении графиков пространственных групп мы не будем изображать координатные оси.

Из рис. 4.40 видно, что символы группы $Pmma$, $Pmmb$, $Pmam$, $Pmcm$, $Pbmm$ и $Pcmm$ обозначают взаимно изоморфные группы. Аналогично рассуждая, можно получить взаимный изоморфизм групп $Pnna$, $Pnnb$, $Pnan$, $Pncn$, $Pbnn$ и $Pcnn$. В Интернациональных таблицах для этих групп принята система координат, в которой их символы записываются как $Pmma$ и $Pnna$.

Продолжая комбинировать различные плоскости на позициях символа пространственных групп, рассмотрим группы $Pmna$ и

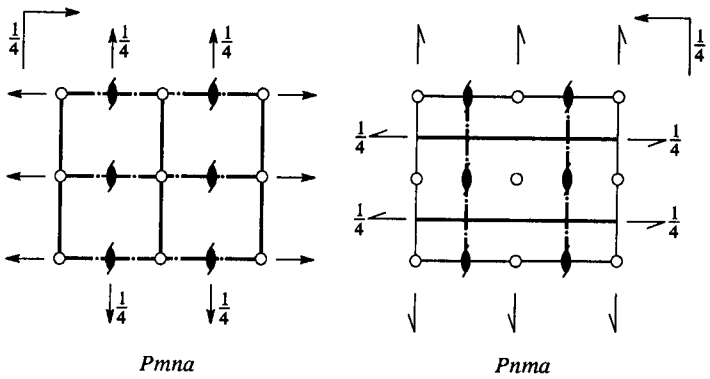


Рис. 4.41. Графики пространственных групп $Pmna$ и $Pnma$

$Pnma$. В том, что эти группы не изоморфны друг другу, можно убедиться, построив графики этих групп (рис. 4.41).

Вместе с тем можно непосредственно убедиться, что группе $Pmna$ изоморфны группы $Pman$, $Pbmn$, $Pnmb$, $Pcnm$ и $Pncm$ и их символы переходят друг в друга переименованием соответствующих осей кристаллографической системы координат. Для этого достаточно нарисовать взаимное расположение плоскостей симметрии, указать векторы их трансляционных компонент в разных системах координат, связанных допустимыми преобразованиями (рис. 4.42).

Аналогично можно получить, что группе $Pnma$ изоморфны группы $Pnam$, $Pbnm$, $Pmnb$, $Pmcn$ и $Pcmn$.

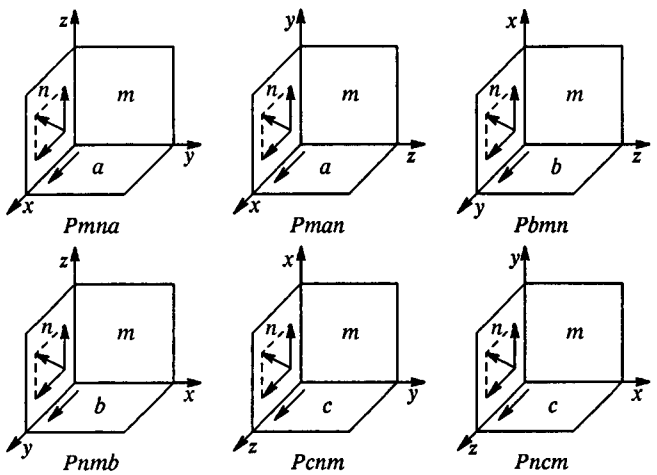


Рис. 4.42. Взаимно изоморфные пространственные группы $Pmna$, $Pman$, $Pbmn$, $Pnmb$, $Pcnm$ и $Pncm$:

Группы отвечают одному и тому же набору трех плоскостей симметрии в разных кристаллографических системах координат, связанных допустимыми преобразованиями

Далее рассмотрим пространственные группы, у которых в символе имеется лишь одна буква m или n. Запишем символы групп

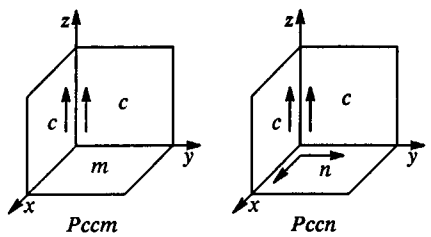


Рис. 4.43. Взаимное расположение плоскостей симметрии и их трансляционных компонент в группах $Pccm$ и $Pccn$

$Pccm$ и $Pccn$ и проанализируем, какие символы изоморфных групп можно получить, переставляя всевозможными способами оси кристаллографической системы координат (рис. 4.43).

Таким образом можно получить, что группе $Pccm$ изоморфны группы $Pmaa$, $Pbmb$, а группе $Pccn$ — группы $Pnaa$ и $Pbnb$. Тем самым, показано, что группами $Pccm$ и $Pccn$ исчерпываются все неизоморфные пространственные группы, в символе которых буквы m или n комбинируются с одинаковыми буквами a, b, c.

Далее будем комбинировать в символе буквы m и n с неповторяющимися буквами a, b, c. При этом мы получаем следующие варианты, соответствующие взаимно неизоморфным пространственным группам (рис. 4.44). Переставляя всевозможными способами координатные оси, можно получить, что группа $Pbam$ изоморфна

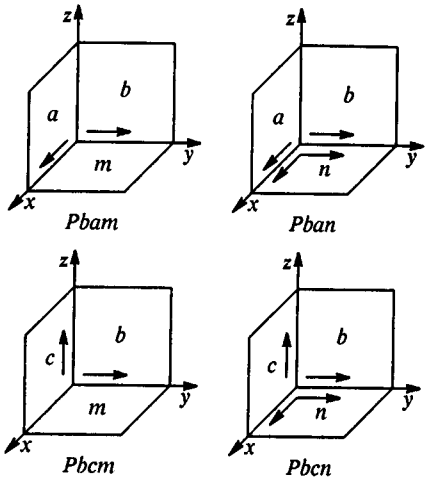


Рис. 4.44. Взаимное расположение плоскостей симметрии и их трансляционных компонент в группах $Pbam$, $Pban$, $Pbcm$, $Pbcn$

группам $Pcma$ и $Pmcb$, группа $Pban$ — группам $Pcna$ и $Pncb$, группа $Pbcm$ — группам $Pcam$, $Pmca$, $Pcmb$, $Pmab$ и $Pbma$, группа $Pbcn$ — группам $Pcan$, $Pnca$, $Pcnb$, $Pnab$ и $Pbna$.

Нам осталось рассмотреть группы, в символах которых отсутствуют плоскости m и n. При рассмотрении различных конкретных вариантов мы должны снова учесть, что плоскость a не может

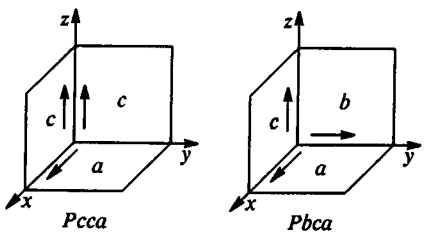


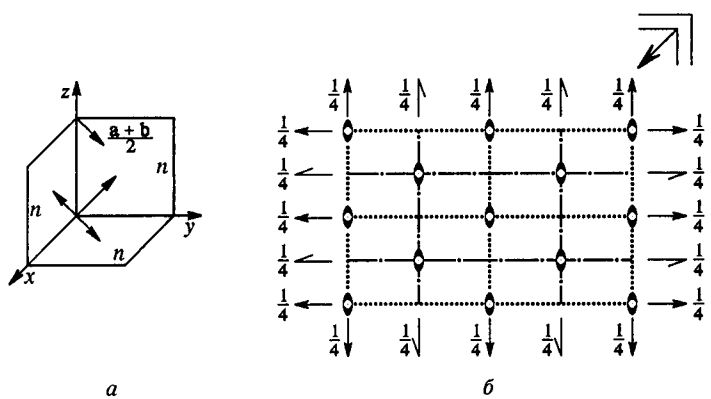
Рис. 4.45. Взаимное расположение плоскостей симметрии и их трансляционных компонент в группах $Pcca$ и $Pbca$

быть перпендикулярна оси X, плоскость b — оси Y, а плоскость c — оси Z. Поэтому, например, невозможна группа, в символе которой присутствуют три одинаковые буквы: a, b или c.

Запишем символы групп $Pcca$ и $Pbca$ и изобразим взаимное расположение плоскостей и их трансляционных компонент (рис. 4.45).

Запишем все символы, которые получатся из $Pcca$ и $Pbca$ при всевозможных перестановках координатных осей. Мы получим, что группе $Pcca$ изоморфны группы $Pccb$, $Pbab$, $Pbaa$, $Pcaa$, $Pbcb$. Аналогично, группе $Pbca$ изоморфна группа $Pcab$. Можно убедиться, что более не существует никаких допустимых комбинаций букв в символах примитивных пространственных групп класса D_{2h}, которые уже не были бы перечислены.

Таким образом, мы получили 16 примитивных пространственных групп класса D_{2h} (табл. 4.3). Перейдем к рассмотрению центрированных групп этого класса. Эти группы можно получить, добавляя дополнительные центрирующие трансляции к уже полученным примитивным группам. Добавим трансляцию $(\mathbf{a}+\mathbf{b})/2$, отвечающую C-центрировке, к группе $Pnnn$ (рис. 4.46). При перемножении центрирующей трансляции $(\mathbf{a}+\mathbf{b})/2$ с отражениями в плоскостях $n(y)$ и $n(x)$ возникнут плоскости скользящего отражения соответственно $c(y)$ и $c(x)$, параллельные плоскостям



а *б*

Рис. 4.46. Взаимное расположение плоскостей симметрии n, n, n, их трансляционных компонент и центрирующей трансляции $(\mathbf{a}+\mathbf{b})/2$ (*а*) и график пространственной группы $Cccm$ (*б*)

$n(y)$ и $n(x)$, проходящие через середину центрирующей трансляции. В результате умножения отражения в плоскости $n(z)$ и центрирующей трансляции возникнет плоскость зеркального отражения $m(z)$, геометрически по своему расположению совпадающая с плоскостью $n(z)$. Кроме того, возникнут винтовые и поворотные оси симметрии 2-го порядка и центры инверсии. Полный график получившейся группы приведен на рис. 4.46*б*.

Таблица 4.3. **Пространственные группы симметрии ромбической сингонии**

Номер группы	Класс	Символ	Номер группы	Класс	Символ
16	D_2^1	$P222$	17	D_2^2	$P222_1$
18	D_2^3	$P2_12_12$	19	D_2^4	$P2_12_12_1$
20	D_2^5	$C222_1$	21	D_2^6	$C222$
22	D_2^7	$F222$	23	D_2^8	$I222$
24	D_2^9	$I2_12_12_1$	25	C_{2v}^1	$Pmm2$
26	C_{2v}^2	$Pmc2_1$	27	C_{2v}^3	$Pcc2$
28	C_{2v}^4	$Pma2$	29	C_{2v}^5	$Pca2_1$
30	C_{2v}^6	$Pnc2$	31	C_{2v}^7	$Pmn2_1$
32	C_{2v}^8	$Pba2$	33	C_{2v}^9	$Pna2_1$
34	C_{2v}^{10}	$Pnn2$	35	C_{2v}^{11}	$Cmm2$
36	C_{2v}^{12}	$Cmc2_1$	37	C_{2v}^{13}	$Ccc2$
38	C_{2v}^{14}	$Amm2$	39	C_{2v}^{15}	$Abm2$
40	C_{2v}^{16}	$Ama2$	41	C_{2v}^{17}	$Aba2$
42	C_{2v}^{18}	$Fmm2$	43	C_{2v}^{19}	$Fdd2$
44	C_{2v}^{20}	$Imm2$	45	C_{2v}^{21}	$Iba2$
46	C_{2v}^{22}	$Ima2$	47	D_{2h}^1	$Pmmm$
48	D_{2h}^2	$Pnnn$	49	D_{2h}^3	$Pccm$
50	D_{2h}^4	$Pban$	51	D_{2h}^5	$Pmma$
52	D_{2h}^6	$Pnna$	53	D_{2h}^7	$Pmna$
54	D_{2h}^8	$Pcca$	55	D_{2h}^9	$Pbam$
56	D_{2h}^{10}	$Pccn$	57	D_{2h}^{11}	$Pbcm$
58	D_{2h}^{12}	$Pnnm$	59	D_{2h}^{13}	$Pmmn$
60	D_{2h}^{14}	$Pbcn$	61	D_{2h}^{15}	$Pbca$
62	D_{2h}^{16}	$Pnma$	63	D_{2h}^{17}	$Cmcm$
64	D_{2h}^{18}	$Cmca$	65	D_{2h}^{19}	$Cmmm$
66	D_{2h}^{20}	$Cccm$	67	D_{2h}^{21}	$Cmma$
68	D_{2h}^{22}	$Ccca$	69	D_{2h}^{23}	$Fmmm$
70	D_{2h}^{24}	$Fddd$	71	D_{2h}^{25}	$Immm$
72	D_{2h}^{26}	$Ibam$	73	D_{2h}^{27}	$Ibca$
74	D_{2h}^{28}	$Imma$			

Из рисунка видно, что каждое особое направление в кристаллическом пространстве можно охарактеризовать нормалями к двум разным плоскостям симметрии. Вследствие этого символ получившейся пространственной группы также может быть записан как $Cn(c)n(c)m(n)$. Отсюда следует, что пространственные группы с

символами $Cnnn$, $Cnnm$, $Cccn$ и $Cccm$ будут взаимно изоморфными. В Интернациональных таблицах для этих групп выбран символ $Cccm$.

Добавим к множеству генераторов группы $Pmma$ дополнительную трансляцию $(\mathbf{a}+\mathbf{b})/2$, отвечающую C-центрировке. Пользуясь теоремами умножения операций симметрии или непосредственно правилами умножения операций симметрии пространственных групп, получим график пространственной группы, приведенный на рис. 4.47.

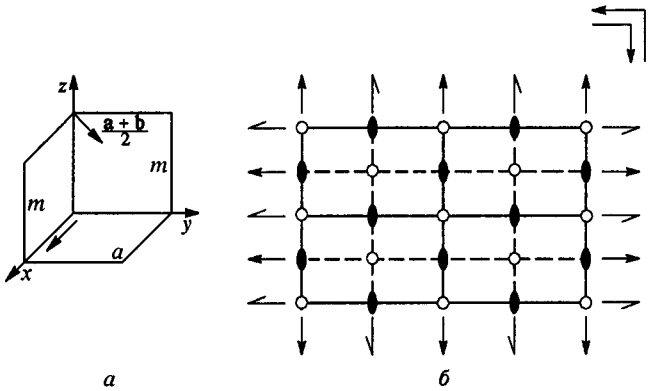


Рис. 4.47. Взаимное расположение плоскостей симметрии m, m, a и центрирующей трансляции $(\mathbf{a}+\mathbf{b})/2$ ($а$); график пространственной группы $Cmma$ ($б$)

С учетом взаимного чередования параллельных плоскостей симметрии символ этой группы можно записать как $Cm(n)m(n)a(b)$, откуда можно получить символы взаимно изоморфных групп. В Интернациональных таблицах для этих групп принят символ $Cmma$.

Аналогично рассуждая, читатель может получить оставшиеся три базоцентрированные пространственные группы класса D_{2h}: $Cmca$, $Cmcm$ и $Ccca$.

Перейдем к рассмотрению пространственных групп класса D_{2h} с гранецентрированной решеткой. Построим график симморфной группы этого класса $Fmmm$ (рис. 4.48). Для этого построим сначала график пространственной группы $Pmmm$ и умножим все операции симметрии этой группы на центрирующие трансляции F-решетки.

Как и в других пространственных группах с непримитивными решетками Бравэ, в группе $Fmmm$ происходит чередование взаимно параллельных плоскостей симметрии с разными скользящими компонентами. Рассмотрим произведение каждой из центрирующих трансляций гранецентрированной решетки с отражением в одной из зеркальных плоскостей симметрии, например, $m(x)$:

$$\{m_X|0\} * \left\{e\left|\frac{\mathbf{a}+\mathbf{b}}{2}\right.\right\} = \left\{m_X\left|\frac{\mathbf{a}+\mathbf{b}}{2}\right.\right\},$$
$$\{m_X|0\} * \left\{e\left|\frac{\mathbf{a}+\mathbf{c}}{2}\right.\right\} = \left\{m_X\left|\frac{\mathbf{a}+\mathbf{c}}{2}\right.\right\}, \qquad (4.45)$$
$$\{m_X|0\} * \left\{e\left|\frac{\mathbf{b}+\mathbf{c}}{2}\right.\right\} = \left\{m_X\left|\frac{\mathbf{b}+\mathbf{c}}{2}\right.\right\}.$$

В первом случае мы имеем плоскость $b(x)$, расположенную на расстоянии $1/4$ от плоскости m, во втором — плоскость $c(x)$, также расположенную на расстоянии $1/4$ от плоскости m, в третьем — плоскость $n(x)$, совпадающую с плоскостью m. Аналогичная ситуация наблюдается для произведений центрирующих трансляций с плоскостями $m(y)$ и $m(z)$. На графике группы перпендикулярно плоскости чертежа из совпадающих плоскостей показаны лишь плоскости m. Таким образом, символ группы $Fmmm$ можно записать в виде $Fm(b,c,n)m(a,c,n)m(a,b,n)$. Отсюда следует, что все пространственные группы с гранецентрированной решеткой, символы которых содержат любые допустимые комбинации плоскостей a, b, c, n, изоморфны группе $Fmmm$.

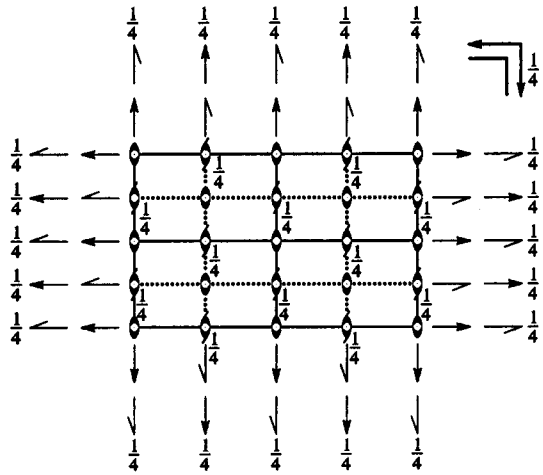


Рис. 4.48. График пространственной группы $Fmmm$

В пространственных группах с центрированными решетками в качестве генераторов могут выступать скользящие отражения, трансляционная компонента которых равна половине центрирую-

щей трансляции (алмазные плоскости d). Рассмотрим пространственную группу с гранецентрированной ромбической решеткой, генераторами которой являются три взаимно перпендикулярные

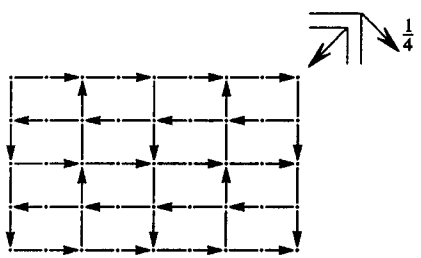


Рис. 4.49. К построению графика пространственной группы $Fddd$. Взаимное расположение алмазных плоскостей симметрии

алмазные плоскости, т. е. группу $Fddd$. Построение графика начнем с изображения трех плоскостей симметрии $d(x)$, $d(y)$, $d(z)$ и перемножения соответствующих операций с трансляциями решетки $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ (рис. 4.49). Далее перемножим операции отражения в алмазных плоскостях с центрирующими трансляциями F-решетки. Так, например, для произведения $d(x)*(\mathbf{a}+\mathbf{b})/2$ можно записать

$$d(x)*\frac{\mathbf{a}+\mathbf{b}}{2}=\left\{m_X\middle|\frac{\mathbf{b}+\mathbf{c}}{4}\right\}*\left\{e\middle|\frac{\mathbf{a}+\mathbf{b}}{2}\right\}=$$
$$=\left\{m_X\middle|\frac{\mathbf{b}}{2}-\frac{\mathbf{a}}{2}+\frac{\mathbf{b}}{4}+\frac{\mathbf{c}}{4}\right\}=\left\{m_X\middle|\frac{3\mathbf{b}+\mathbf{c}}{4}-\frac{\mathbf{a}}{2}\right\}. \quad (4.46)$$

Полученный оператор может быть записан также в эквивалентном виде, если учесть, что вектор переноса $3\mathbf{b}/4$ можно записать как $\mathbf{b}-\mathbf{b}/4$ или заменить эквивалентным $-\mathbf{b}/4$ с точностью до целой трансляции $\mathbf{b}$. Тогда произведение (4.46) можно записать в виде

$$d(x)*\frac{\mathbf{a}+\mathbf{b}}{2}=\left\{m_X\middle|\frac{\mathbf{c}-\mathbf{b}}{4}-\frac{\mathbf{a}}{2}\right\}. \quad (4.47)$$

Данная операция симметрии представляет собой отражение в алмазной плоскости, перпендикулярной оси $\mathbf{a}$, смещенной относительно исходной $d(x)$ на вектор $-\mathbf{a}/4$ с направлением скольжения $(-\mathbf{b}+\mathbf{c})/4$. На графике (рис. 4.49) такие плоскости изображены со стрелками, направленными в другую сторону по сравнению с аналогичными для d-плоскости $\{m_X|(\mathbf{b}+\mathbf{c})/4\}$. Аналогично умножаются другие алмазные плоскости с центрирующими трансляциями F-решетки.

Перемножим теперь операции отражения в пересекающихся алмазных плоскостях. В качестве примера рассмотрим произведение $d(x)*d(y)$:

$$d(x)*d(y)=\left\{m_X\middle|\frac{\mathbf{b}+\mathbf{c}}{4}\right\}*\left\{m_Y\middle|\frac{\mathbf{a}+\mathbf{c}}{4}\right\}=$$
$$=\left\{m_X*m_Y\middle|m_X\frac{\mathbf{a}+\mathbf{c}}{4}+\frac{\mathbf{b}+\mathbf{c}}{4}\right\}=\left\{2^1_Z\middle|-\frac{\mathbf{a}}{4}+\frac{\mathbf{b}}{4}+\frac{\mathbf{c}}{2}\right\}. \quad (4.48)$$

В результате мы получили винтовую ось 2-го порядка, параллельную оси $\mathbf{c}$ и смещенную на векторы $-\mathbf{a}/8$ и $\mathbf{b}/8$. Аналогично можно получить и другие винтовые оси 2-го порядка, которые появляются при умножении друг на друга алмазных плоскостей $d(x)$, $d(y)$ и $d(z)$ (рис. 4.50).

Полученные винтовые оси 2-го порядка при умножении с векторами дополнительных трансляций гранецентрированной решетки дадут поворотные оси 2-го порядка, расположенные на половинках центрирующих трансляций. Так, например:

$$\left\{2^1_Z\middle|-\frac{\mathbf{a}}{4}+\frac{\mathbf{b}}{4}+\frac{\mathbf{c}}{2}\right\}*\left\{e\middle|\frac{\mathbf{b}+\mathbf{c}}{2}\right\}=$$
$$=\left\{2^1_Z\middle|2^1_Z\frac{\mathbf{b}+\mathbf{c}}{2}-\frac{\mathbf{a}}{4}+\frac{\mathbf{b}}{4}+\frac{\mathbf{c}}{2}\right\}=\left\{2^1_Z\middle|-\frac{\mathbf{a}}{4}-\frac{\mathbf{b}}{4}+\mathbf{c}\right\}. \quad (4.49)$$

Получившийся в произведении оператор описывает поворот вокруг поворотной оси 2-го порядка, смещенной относительно исходной винтовой оси на вектор $-\mathbf{a}/8-\mathbf{b}/8$.

Найдем теперь положение центров инверсии, умножив, например, поворот вокруг полученной поворотной оси 2-го порядка и отражение в перпендикулярной ей алмазной плоскости симметрии:

$$\left\{m_Z\middle|\frac{\mathbf{a}+\mathbf{b}}{4}\right\}*\left\{2^1_Z\middle|-\frac{\mathbf{a}}{4}-\frac{\mathbf{b}}{4}\right\}=$$
$$=\left\{m_Z*2^1_Z\middle|m_Z\left(-\frac{\mathbf{a}}{4}-\frac{\mathbf{b}}{4}\right)+\frac{\mathbf{a}+\mathbf{b}}{4}\right\}=\{\bar{1}|0\}. \quad (4.50)$$

Мы получили, что центры инверсии располагается на алмазной плоскости $d(z)$. Перемножая аналогичные операции симметрии, можно получить, что центр инверсии располагается также и на алмазных плоскостях $d(x)$ и $d(y)$. Таким образом, центры инверсии находятся в точках пересечения алмазных плоскостей. Теперь с учетом теорем умножения плоскостей, осей и центров инверсии с трансляциями решетки мы можем построить полный график пространственной группы $Fddd$ (рис. 4.50). В Интернациональных таблицах для этой группы принято выбирать начало координат не в центре инверсии, а в точке пересечения поворотных

осей 2-го порядка, так как эта точка имеет более высокую симметрию в том смысле, что ее группа стабилизатора имеет порядок 4. Вследствие этого показанные на графике центры инверсии, алмазные плоскости и половина осей 2-го порядка не проходят через начало координат, т. е. не лежат в плоскости проекции.

Покажем, что в ромбических пространственных группах алмазная плоскость не может комбинироваться ни с какой другой плоскостью, кроме алмазной. Допустим, что в группе присут-

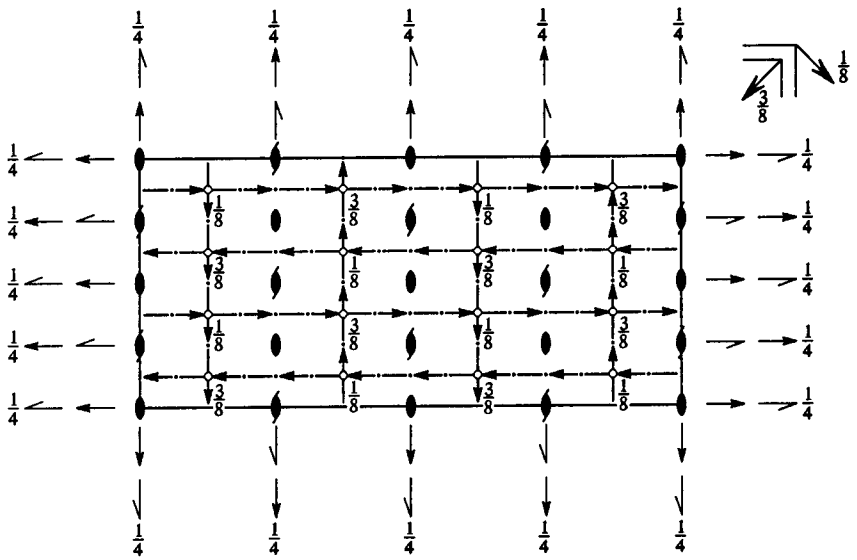


Рис. 4.50. График пространственной группы $Fddd$

ствуют взаимно перпендикулярные зеркальная и алмазная плоскости симметрии, например, $m(x)$ и $d(y)$. Их произведение равно

$$m(x) * d(y) = \{m_X|0\} * \left\{m_Y\middle|\frac{\mathbf{a}+\mathbf{c}}{4}\right\} =$$

$$= \left\{m_X * m_Y\middle|m_X\frac{\mathbf{a}+\mathbf{c}}{4}\right\} = \left\{2_Z^1\middle|-\frac{\mathbf{a}}{4}+\frac{\mathbf{c}}{4}\right\}. \quad (4.51)$$

Мы получили винтовой поворот 2-го порядка вокруг оси, параллельной оси $\mathbf{c}$ с винтовой компонентой $\mathbf{c}/4$. Это невозможно, так как, умножив эту операцию на себя, мы получим несуществующую трансляцию решетки $\mathbf{c}/2$. Аналогично можно получить невозмож-

ность сочетания алмазной и скользящей (не алмазной) плоскостей. Это означает, что в ромбических группах, принадлежащих классу mmm, возможно либо наличие сразу трех алмазных плоскостей, либо их отсутствие. Таким образом, мы получили, что существуют всего две ромбические пространственные группы с гранецентрированной решеткой: $Fmmm$ и $Fddd$.

В пространственных группах класса mmm с объемноцентрированной решеткой за счет умножения отражений с центрирующей трансляцией $(\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c})/2$ в группах с зеркальными плоскостями симметрии или с клиноплоскостями параллельно каждой грани происходит чередование плоскостей m и n. Плоскости скользящего отражения со скольжением вдоль одного из ребер элементарной ячейки чередуются со скользящими плоскостями со скольжением вдоль другой оси. Отсюда следует, что взаимно неизоморфные пространственные группы могут иметь в символе лишь плоскости $m(n)$ и $a(b,c)$. Записывая символы групп с тремя, двумя,

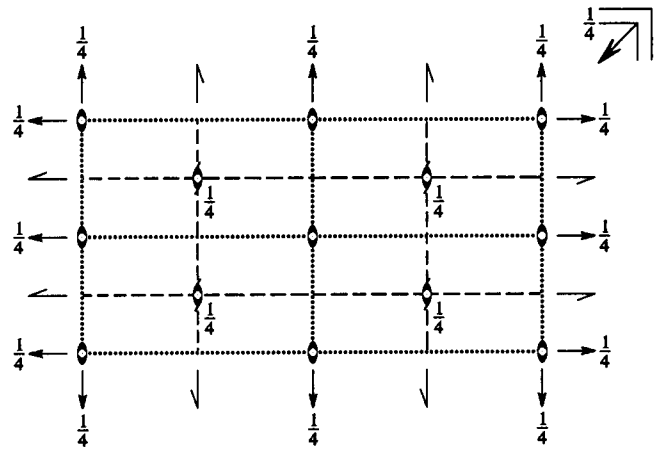


Рис. 4.51. График пространственной группы $Ibam$

одной плоскостями m и без них и выбирая лишь взаимно неизоморфные группы, получаем пространственные группы $Immm$, $Imma$, $Ibam$ и $Ibca$. На рис. 4.51 в качестве примера приведен график пространственной группы $Ibam$.

Перечисленными группами исчерпываются все пространственные группы класса D_{2h}.

Класс $C_{2v} = mm2$. При выводе примитивных пространственных групп, принадлежащих к классу C_{2v}, необходимо комбинировать символы двух плоскостей симметрии, перпендикулярных осям X и Y, с учетом того, что перпендикулярно оси X не может располагаться плоскость типа a, а перпендикулярно оси Y — плоскость типа b. Комбинации двух плоскостей можно записать в

удобной для анализа и запоминания форме:

$$\begin{array}{cccc} mm & & & \\ mn & nn & & \\ mc & nc & cc & \\ ma & na & ca & ba. \end{array}$$

Перемножая отражения в этих плоскостях, можно получить поворот вокруг оси 2-го порядка, параллельной оси Z. Добавляя символ примитивной решетки Бравэ, получаем символы всех ромбических пространственных групп класса C_{2v} с примитивной решеткой Бравэ: $Pmm2$, $Pmn2_1$, $Pnn2$, $Pmc2_1$, $Pnc2$, $Pcc2$, $Pma2$, $Pna2_1$, $Pca2_1$ и $Pba2$.

При выводе пространственных групп класса C_{2v} с базоцентрированной (и бокоцентрированной) решетками Бравэ следует учитывать взаимное расположение дополнительной трансляции и оси 2-го порядка. Центрирующая трансляция может быть либо перпендикулярна к оси 2-го порядка (трансляция $(\mathbf{a}+\mathbf{b})/2$ перпендикулярна оси Z), либо трансляция лежит в плоскости, параллельной оси 2-го порядка. Поэтому хотя мы и не считаем, что C- и $A(B)$-центрировки отвечают различным решеткам Бравэ, тем не менее в конкретных пространственных группах этого класса они порождают разный набор элементов симметрии и как следствие этого взаимно неизоморфные пространственные группы.

Группы с C-решеткой можно получить, если учесть, что при умножении отражений в координатных плоскостях с центрирующей трансляцией возникнут плоскости на половине центрирующей трансляции. При этом плоскости m будут чередоваться с плоскостями $a(b)$, а плоскости n — с плоскостями c. Будем записывать это символически как $Cm(b)m(a)2$, $Cm(b)n(c)2_1$, $Cn(c)n(c)2$, $Cm(b)c(n)2_1$, $Cn(c)c(n)2$, $Cc(n)c(n)2$, $Cm(b)a(m)2$, $Cn(c)a(m)2_1$, $Cc(n)a(m)2_1$ и $Cb(m)a(m)2$. Символ пространственной группы можно записать, используя любые приведенные символы, в том числе и записанные в скобках. Поэтому, например, символ группы $Cmm2$ может быть записан как $Cba2$, $Cma2$ или $Cbm2$. Сравнивая между собой все приведенные символы, можно получить, что взаимно неизоморфными будут лишь группы $Cmm2$, $Ccc2$ и $Cmc2_1$.

При расположении дополнительной трансляции, соответствующей A-центрировке, будут чередоваться плоскости $m(c)$, $a(n)$. Плоскость $m(x)$ будет геометрически совпадать с плоскостью $n(x)$, $b(x)$ — с плоскостью $c(x)$. Записывая подробно символы возможных пространственных групп и отбирая взаимно неизоморфные, получим пространственные группы класса C_{2v} с A-центрировкой: $Amm2$, $Ama2$, $Abm2$ и $Aba2$.

Пространственные группы с гранецентрированной и объемноцентрированной решеткой получают точно так же, как и для групп класса D_{2h}. При этом алмазные плоскости симметрии могут присутствовать лишь «в паре», поэтому, кроме симморфной группы $Fmm2$, в данном классе возможна лишь еще одна группа с гранецентрированной решеткой — $Fdd2$. Группами с объемноцентрированной решеткой в данном классе являются $Imm2$, $Iba2$, $Ima2$.

Полный список пространственных групп ромбической сингонии приведен в табл. 4.3. Нумерация групп совпадает с принятой в Интернациональных таблицах.

4.13. Пространственные группы тетрагональной сингонии

Пространственные группы класса $C_4 = 4$ с примитивной решеткой Бравэ получаются простой комбинацией решетки P и четырех типов осей 4-го порядка. Это группы $P4$, $P4_1$, $P4_2$ и $P4_3$. Группы $P4_1$ и $P4_3$ взаимно изоморфны, но их включают в общую номенклатуру пространственных групп.

Для вывода пространственных групп этого класса с объемноцентрированной решеткой Бравэ необходимо учесть, что при умножении поворота вокруг оси 4-го порядка с центрирующей трансляцией $(\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c})/2$ возникает поворот вокруг оси 4_2, параллельной исходной, а в группах с осями 4_1 при аналогичном умножении возникают параллельные оси 4_3, т. е. символы этих групп могут быть записаны как $I4(4_2)$ и $I4_1(4_3)$ соответственно. Таким образом, в классе C_4 имеются две взаимно неизоморфные пространственные группы с объемноцентрированной решеткой Бравэ — $I4$ и $I4_1$.

Для получения пространственных групп класса $C_{4v} = 4mm$ с примитивной решеткой Бравэ мы должны рассмотреть всевозможные комбинации плоскостей симметрии m, a, b, c и n на второй и третьей позициях международного символа данного класса. Эти позиции, как известно, соответствуют плоскостям, расположенным перпендикулярно оси x и диагонали (x, y) кристаллографической системы координат. Плоскости, указанные на третьей позиции символа группы, за счет умножения с трансляциями решетки чередуются как $m(g)$ или $c(n)$ (рис. 4.52). Буквой g обозначена плоскость $\{m_{XY}|(\mathbf{a}+\mathbf{b})/2\}$ или эквивалентная ей плоскость $\{m_{\overline{X}Y}|(\mathbf{a}+\mathbf{b})/2\}$, показанная на рисунке, т. е. плоскость скользящего отражения с трансляционной компонентой, равной половине диагональной трансляции $\mathbf{a}+\mathbf{b}$, в отличие от аналогичным образом расположенной плоскости $n = \{m_{XY}|(\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c})/2\}$ со скользящей компонентой, направленной по телесной диагонали элементарной ячейки. Действительно, умножая диагонально расположенные плоскости m и c на трансляцию $\mathbf{a}$, получаем

$$\{e|\mathbf{a}\} * \{m_{XY}|0\} = \{m_{XY}|\mathbf{a}\} = \{m_{XY}|\mathbf{t}_{\parallel} + \mathbf{t}_{\perp}\} = \\ = \left\{m_{XY}\middle|\frac{\mathbf{a}+\mathbf{b}}{2} + \frac{\mathbf{a}-\mathbf{b}}{2}\right\} = g(xy), \quad (4.52)$$

$$\{e|\mathbf{a}\} * \left\{\{m_{XY}\Big|\frac{\mathbf{c}}{2}\right\} = \left\{\{m_{XY}|\mathbf{a}+\frac{\mathbf{c}}{2}\right\} = \left\{m_{XY}\Big|\mathbf{t}_{\|}+\mathbf{t}_{\perp}+\frac{\mathbf{c}}{2}\right\} =$$

$$= \left\{m_{XY}\Big|\frac{\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c}}{2}+\frac{\mathbf{a}-\mathbf{b}}{2}\right\} = n(xy). \quad (4.53)$$

Здесь вектор трансляции $\mathbf{a}$ представлен в виде суммы векторов $\mathbf{t}_{\|}$ и $\mathbf{t}_{\perp}$, параллельного и перпендикулярного диагонали XY кристаллографической системы координат. Модули этих векторов одинаковы и равны

$$|\mathbf{t}_{\|}| + |\mathbf{t}_{\perp}| = \frac{\sqrt{a^2+b^2}}{2} = a\frac{\sqrt{2}}{2},$$

т. е. составляют половину диагонали грани элементарной ячейки. При этом вектор $(\mathbf{a}+\mathbf{b})/2$ направлен параллельно плоскости симметрии, вектор $(\mathbf{a}-\mathbf{b})/2$ — перпендикулярно плоскости, а вектор $(\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c})/2$ — по телесной диагонали элементарной ячейки.

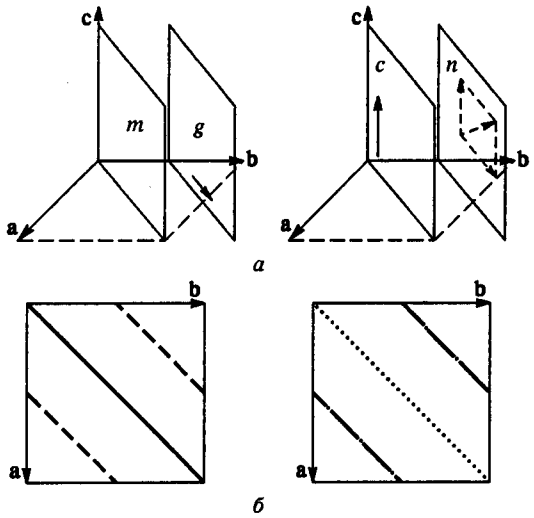


Рис. 4.52. Взаимное чередование плоскостей симметрии $m(g)$ и $c(n)$ в тетрагональных пространственных группах ($а$) и их изображения на графиках пространственных групп ($б$)

Таким образом, на третьей позиции символа пространственный группы могут быть лишь символы плоскостей m или c.

Трансляционная компонента оси 4-го порядка определяется координатной и диагональной плоскостями, поскольку поворот вокруг оси 4-го порядка может быть получен как произведение отражений в плоскостях, пересекающихся под углом 45°, которые

приводятся в символе. Таким образом, с учетом того, что на второй позиции символа не может стоять символ плоскости a, мы получаем следующие возможные символы пространственных групп: $P4mm$, $P4bm$, $P4_2cm$, $P4_2nm$, $P4_2mc$, $P4_2bc$, $P4cc$, $P4nc$.

Графики пространственных групп тетрагональной сингонии строятся по тем же правилам, что и для групп низших сингоний, с использованием теорем умножения операций симметрии. Построим в качестве примера график группы $P4_2mc$ (рис. 4.53).

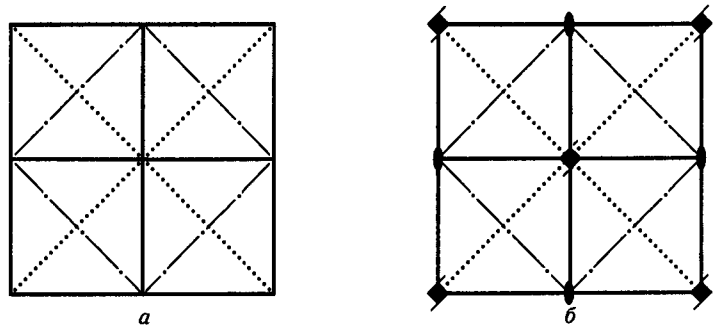


Рис. 4.53. Взаимное расположение плоскостей симметрии ($а$) и график пространственной группы $P4_2mc$ ($б$)

Сначала изобразим плоскости $m(x)$ и $m(y)$, совпадающие с координатными плоскостями, и плоскости c, расположенные параллельно оси Z по диагоналям между трансляциями $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$. Умножением отражений в плоскостях m с трансляциями решетки $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$ получаем плоскости m, расположенные на половинках трансляций $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$. Произведение отражений в диагонально расположенных плоскостях с теми же трансляциями дадут плоскости n, параллельные плоскостям c и проходящие через половинки трансляций $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$.

Оси симметрии данной группы можно получить, умножая отражения в пересекающихся плоскостях симметрии. Произведение отражений в плоскостях m и c, пересекающихся под углом 45°, порождает двухзаходную винтовую ось 4-го порядка, произведение отражений в плоскостях n и c, пересекающихся под углом 90°, дает ось 2-го порядка, смещенную от линии пересечения плоскостей в точку, расположенную на половине ребра a элементарной ячейки. График пространственной группы $P4_2mc$ приведен на рис. 4.53$б$.

В симморфной группе $I4mm$ с объемноцентрированной решеткой «координатная» плоскость симметрии m (вторая позиция в символе), перемножаясь с центрирующей трансляцией $(\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c})/2$, будет чередоваться с плоскостями n, проходящими через середины этих трансляций в каждой ячейке. Диагональная

плоскость m (третья позиция в символе), как и в группах с примитивной решеткой Бравэ, будет чередоваться с плоскостями g. Плоскость m геометрически будет совпадать с плоскостью n, а плоскость g — с плоскостью c. Таким образом, символ симморфной группы можно записать с учетом чередований и совпадений плоскостей симметрии как $I4mm = I4m(n)m(n,g,c)$. Очевидно, что все пространственные группы, символы которых состоят из любых перечисленных букв на своих позициях, будут взаимно изоморфными.

Аналогично координатная плоскость $a(b)$ будет чередоваться с плоскостью c, и мы можем написать символ еще одной неизоморфной предыдущей группы $I4c(b)m(n,g,c)$. Для этой группы в Интернациональных таблицах выбран символ $I4cm$. Нетрудно видеть, что этими двумя группами исчерпываются все пространственные группы класса C_{4v} с объемноцентрированной решеткой с генераторами m, n, b, a, c.

Рассмотрим теперь группы, в множество генераторов которых входит отражение в алмазной плоскости. В тетрагональных группах трансляционная компонента алмазных плоскостей равна $(\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c})/4$, т. е. половине центрирующей трансляции объемноцентрированной решетки. Поскольку вектор скольжения плоскости симметрии всегда параллелен самой плоскости, то алмазные плоскости могут быть только диагональными, т. е. символ d может располагаться лишь на третьей позиции в символе пространственной группы. Если мы учтем описанные выше правила чередования координатных плоскостей в тетрагональных объемноцентрированных группах, то мы получим, что имеется всего две комбинации плоскостей в символе — md и cd, которые порождают неизоморфные пространственные группы. Произведение

$$m(x) * d(xy) = \{m_X|0\} * \left\{m_{XY}\middle|\frac{\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c}}{4}\right\} =$$

$$= \left\{m_X * m_{XY}\middle|m_X\frac{\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c}}{4}\right\} = \left\{4_z^1\middle|\frac{-\mathbf{a}+\mathbf{b}}{4}+\frac{\mathbf{c}}{4}\right\} \quad (4.54)$$

дает нам поворот вокруг однозаходной винтовой оси 4-го порядка $4_1(z)$, смещенной относительно линии пересечения плоскостей симметрии в вершину N' треугольника NTN' с основанием $(-\mathbf{a}+\mathbf{b})/4$. Произведение $n(x) * d(xy)$ дает поворот вокруг винтовой оси $4_3(z)$. Аналогично можно получить, что произведения $c(x) * d(xy)$ и $b(x) * d(xy)$ эквивалентны поворотам вокруг винтовых осей 4_3 и 4_1. Таким образом, мы можем написать символы двух пространственных групп с d-плоскостями: $I4_1md$ и $I4_1cd$, и тем самым завершить обзор пространственных групп класса C_{4v}.

Перейдем к описанию пространственных групп класса C_{4h}. Нетрудно видеть, что зеркальная плоскость совместима лишь с перпендикулярными к ней осями 4 и 4_2. Действительно, винтовая ось 4-го порядка должна быть сама инвариантна относительно отражения в перпендикулярной плоскости m, а такими осями являются 4 и 4_2. Ось же 4_1 при отражении перейдет в ось 4_3. Аналогично с плоскостью n также совместимы лишь перпендикулярные ей оси 4 и 4_2. Действительно, клиноплоскость отражает ось 4-го порядка (т. е. превращает ось 4_1 в 4_3 и обратно) и смещает ее в вершину N' треугольника NTN' с основанием $(\mathbf{a}+\mathbf{b})/2$. Однако через ту же точку проходит ось 4-го порядка, которая возникает в результате умножения трансляции $\mathbf{a}(\mathbf{b})$ с поворотами вокруг оси 4-го порядка, причем в результате такого умножения винтовая компонента оси остается неизменной. Через концы векторов $\mathbf{a}/2$ и $\mathbf{b}/2$ могут проходить одинаковые оси лишь в том случае, когда перпендикулярно плоскости типа n располагаются оси 4 и 4_2.

К оси 4-го порядка не может быть перпендикулярна плоскость a или b, так как, например, плоскость a в результате поворота на 90° станет одновременно и плоскостью b, а их произведение

$$a(z) * b(z) = \left\{m_Z\middle|\frac{\mathbf{a}}{2}\right\} * \left\{m_Z\middle|\frac{\mathbf{b}}{2}\right\} = \left\{e\middle|\frac{\mathbf{a}+\mathbf{b}}{2}\right\},$$

т. е. мы приходим к базоцентрированной решетке Бравэ. Как мы уже видели при выводе решеток Бравэ, базоцентрированная тетрагональная решетка сводится к примитивной допустимым преобразованием координат, при котором ось X направляется по диагонали $(\mathbf{a}+\mathbf{b})/2$ элементарной ячейки. При этом плоскости a и b переименовываются в плоскости n.

Наоборот, возможны плоскости a и b, перпендикулярные к оси 4_1 или 4_3 в группах с объемноцентрированной решеткой Бравэ. Действительно, поворачивая плоскость a вокруг оси 4_1, мы получаем плоскость b, поднятую относительно плоскости a на $\mathbf{c}/4$. Умножение этих плоскостей

$$\left\{m_Z\middle|\frac{\mathbf{a}}{2}\right\} * \left\{m_Z\middle|\frac{\mathbf{b}}{2}+\frac{\mathbf{c}}{2}\right\} = \left\{e\middle|\frac{\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c}}{2}\right\} \quad (4.55)$$

дает центрирующую трансляцию I-решетки. Что касается алмазных плоскостей, то они невозможны в пространственных группах этого класса, так как они должны располагаться таким образом, чтобы центрирующая трансляция I-решетки была им параллельна.

Мы теперь можем записать символы всех взаимно неизоморфных пространственных групп класса C_{4h}: $P\frac{4}{m}$, $P\frac{4_2}{m}$, $P\frac{4}{n}$, $P\frac{4_2}{n}$, $I\frac{4}{m}$, $I\frac{4_1}{a}$.

На примере групп этого класса можно наглядно продемонстрировать умножение поворотов вокруг оси 4-го порядка и отражений в плоскости, перпендикулярной оси. При этом при умножении возникает зеркальный поворот (зеркально-поворотная ось) 4-го порядка, а при умножении поворота на 180° на отражение — инверсия (центр инверсии). Если плоскость зеркальная, то центр инверсии и особая точка зеркально-поворотной оси 4-го порядка сливаются (в группе $P\frac{4}{m}$), если же плоскость скользящая, то положения этих точек может не совпадать.

В качестве примера построим график пространственной группы $P\frac{4_2}{n}$. Изобразим на чертеже ось симметрии 4_2 и перпендикулярную ей клиноплоскость n (рис. 4.54). При перемножении винтового поворота с трансляциями решетки мы получим винтовую

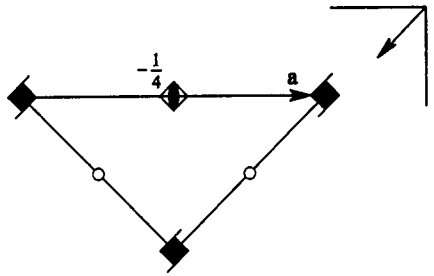


Рис. 4.54. К построению графика пространственной группы $P\frac{4_2}{n}$

ось 4_2, проходящую через вершину N' треугольника NTN', опирающегося на вектор $\mathbf{a}$ как на основание с углом при основании $(\pi-\varphi)/2=45°$, т. е. через точку пересечения диагоналей грани $\mathbf{ab}$. Перемножая винтовой поворот 4_2 и отражение в плоскости n, получим

$$\left\{m_Z\middle|\frac{\mathbf{a}+\mathbf{b}}{2}\right\}*\left\{4_z^1\middle|\frac{\mathbf{c}}{2}\right\}=\left\{m_Z*4_z^1\middle|m_Z\frac{\mathbf{c}}{2}+\frac{\mathbf{a}+\mathbf{b}}{2}\right\}=$$

$$=\left\{\overset{\circ}{4}{}_z^1\middle|\frac{\mathbf{a}+\mathbf{b}}{2}-\frac{\mathbf{c}}{2}\right\}. \quad (4.56)$$

Полученный оператор описывает зеркальный поворот 4-го порядка вокруг оси, расположенной в вершине N' треугольника NTN', опирающегося на вектор $(\mathbf{a}+\mathbf{b})/2$ с углом при основании 45°, т. е. на половине трансляции $\mathbf{a}$. Особая точка оси смещена относительно плоскости n на вектор $-\mathbf{c}/4$. При перемножении

операции $\{4_z^1|\mathbf{c}/2\}^2$ и отражения в плоскости $n(z)$ получаем

$$\left\{m_Z\middle|\frac{\mathbf{a}+\mathbf{b}}{2}\right\}*\left\{4_z^1\middle|\frac{\mathbf{c}}{2}\right\}^2=\left\{m_Z\middle|\frac{\mathbf{a}+\mathbf{b}}{2}\right\}*\{2_z^1|0\}=$$

$$=\left\{m_Z2_z^1\middle|\frac{\mathbf{a}+\mathbf{b}}{2}\right\}=\left\{\bar{1}\middle|\frac{\mathbf{a}+\mathbf{b}}{2}\right\}. \quad (4.57)$$

Полученный оператор описывает инверсию в точке, расположенной на конце вектора $(\mathbf{a}+\mathbf{b})/4$.

На рис. 4.55 изображен график пространственной группы $P\frac{4_2}{n}$ в таком виде, как он приведен в Интернациональных таблицах. Начало координат выбрано не в центре инверсии, а в особой точке

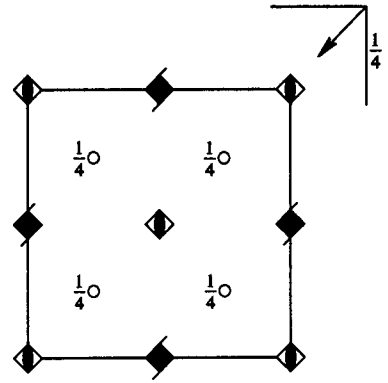


Рис. 4.55. График пространственной группы $P\frac{4_2}{n}$

инверсионной оси 4-го порядка. При этом плоскости n и центры инверсии оказались поднятыми по отношению к началу координат на высоту $\mathbf{c}/4$.

Пространственные группы класса $D_{4h}=\frac{4}{m}mm$ могут быть получены из групп класса C_{4v} добавлением к множеству генераторов отражений в плоскостях симметрии, перпендикулярных оси 4-го порядка. При рассмотрении групп класса C_{4h} мы установили, что в примитивных группах перпендикулярно осям 4 и 4_2 могут располагаться лишь плоскости типа m и n. Поэтому символы всех 16 примитивных групп класса D_{4h} получаются из символов 8 примитивных групп класса C_{4v} добавлением перпендикулярных к осям 4-го порядка символов плоскостей m и n (табл. 4.4).

Пространственные группы этого класса с объемноцентрированной решеткой также можно получить из 4 групп класса C_{4v} с объемноцентрированной решеткой Бравэ, добавляя плоскости сим-

Таблица 4.4. **Пространственные группы симметрии тетрагональной сингонии**

Номер группы	Класс	Символ	Номер группы	Класс	Символ
75	C_4^1	$P4$	76	C_4^2	$P4_1$
77	C_4^3	$P4_2$	78	C_4^4	$P4_3$
79	C_4^5	$I4$	80	C_4^6	$I4_1$
81	S_4^1	$P\bar{4}$	82	S_4^2	$I\bar{4}$
83	C_{4h}^1	$P\frac{4}{m}$	84	C_{4h}^2	$P\frac{4_2}{m}$
85	C_{4h}^3	$P\frac{4}{n}$	86	C_{4h}^4	$P\frac{4_2}{n}$
87	C_{4h}^5	$I\frac{4}{m}$	88	C_{4h}^6	$I\frac{4_1}{a}$
89	D_4^1	$P422$	90	D_4^2	$P42_12$
91	D_4^3	$P4_122$	92	D_4^4	$P4_12_12$
93	D_4^5	$P4_222$	94	D_4^6	$P4_22_12$
95	D_4^7	$P4_322$	96	D_4^8	$P4_32_12$
97	D_4^9	$I422$	98	D_4^{10}	$I4_122$
99	C_{4v}^1	$P4mm$	100	C_{4v}^2	$P4bm$
101	C_{4v}^3	$P4_2cm$	102	C_{4v}^4	$P4_2nm$
103	C_{4v}^5	$P4cc$	104	C_{4v}^6	$P4nc$
105	C_{4v}^7	$P4_2mc$	106	C_{4v}^8	$P4_2bc$
107	C_{4v}^9	$I4mm$	108	C_{4v}^{10}	$I4cm$
109	C_{4v}^{11}	$I4_1md$	110	C_{4v}^{12}	$I4_1cd$
111	D_{2d}^1	$P\bar{4}2m$	112	D_{2d}^2	$P\bar{4}2c$
113	D_{2d}^3	$P\bar{4}2_1m$	114	D_{2d}^4	$P\bar{4}2_1c$
115	D_{2d}^5	$P\bar{4}m2$	116	D_{2d}^6	$P\bar{4}c2$
117	D_{2d}^7	$P\bar{4}b2$	118	D_{2d}^8	$P\bar{4}n2$
119	D_{2d}^9	$I\bar{4}m2$	120	D_{2d}^{10}	$I\bar{4}c2$
121	D_{2d}^{11}	$I\bar{4}2m$	122	D_{2d}^{12}	$I\bar{4}2d$
123	D_{4h}^1	$P\frac{4}{m}mm$	124	D_{4h}^2	$P\frac{4}{m}cc$
125	D_{4h}^3	$P\frac{4}{n}bm$	126	D_{4h}^4	$P\frac{4}{n}nc$
127	D_{4h}^5	$P\frac{4}{m}bm$	128	D_{4h}^6	$P\frac{4}{m}nc$
129	D_{4h}^7	$P\frac{4}{n}mm$	130	D_{4h}^8	$P\frac{4}{n}cc$
131	D_{4h}^9	$P\frac{4_2}{m}mc$	132	D_{4h}^{10}	$P\frac{4_2}{m}cm$
133	D_{4h}^{11}	$P\frac{4_2}{n}bc$	134	D_{4h}^{12}	$P\frac{4_2}{n}nm$
135	D_{4h}^{13}	$P\frac{4_2}{m}bc$	136	D_{4h}^{14}	$P\frac{4_2}{m}nm$
137	D_{4h}^{15}	$P\frac{4_2}{n}mc$	138	D_{4h}^{16}	$P\frac{4_2}{n}cm$
139	D_{4h}^{17}	$I\frac{4}{m}mm$	140	D_{4h}^{18}	$I\frac{4}{m}cm$
141	D_{4h}^{19}	$I\frac{4_1}{a}md$	142	D_{4h}^{20}	$I\frac{4_1}{a}cd$

метрии m (для осей 4) и a (для осей 4_1), как это сделано при выводе групп класса C_{4h}. Таким образом, мы получаем еще 4 группы: $I\frac{4}{m}mm$, $I\frac{4}{m}cm$, $I\frac{4_1}{a}md$ и $I\frac{4_1}{a}cd$.

Если по каким-либо причинам необходимо выбрать систему координат таким образом, что объемноцентрированная элементарная ячейка кристалла станет гранецентрированной, то нужно поменять местами координатное и диагональное направления (вторую и третью позицию в символе). При этом символы групп изменятся следующим образом:

$$I\frac{4}{m}mm = F\frac{4}{m}mm, \quad I\frac{4}{m}cm = F\frac{4}{m}mc,$$
$$I\frac{4_1}{a}md = F\frac{4_1}{d}dm, \quad I\frac{4_1}{a}cd = F\frac{4_1}{d}dc.$$

Рассмотрение пространственных групп класса $D_{2d} = \bar{4}2m$ начнем с симморфной группы $P\bar{4}2m$ и будем заменять символы осей 2-го порядка во второй позиции и плоскостей симметрии в третьей позиции символами винтовых осей и скользящих плоскостей. Во второй позиции (координата X кристаллографической системы координат) может находиться как поворотная, так и винтовая оси 2-го порядка, поэтому находящийся в этой позиции символ может быть как 2, так и 2_1. На третьей позиции, как и в пространственных группах рассмотренных выше классов тетрагональной сингонии, могут быть плоскости m, чередующиеся с g, и плоскости c, чередующиеся с n. Таким образом, мы получаем группы $P\bar{4}2_1m$, $P\bar{4}2c$ и $P\bar{4}2_1c$.

В описанных группах предполагается, что кратчайшие трансляции $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$ в кристаллическом пространстве совпадают с осями 2-го порядка. Однако возможна ситуация, когда кратчайшие трансляции параллельны нормалям к плоскостям симметрии. Тогда международный символ группы D_{2d} может быть записан как $\bar{4}m2$, и мы имеем вторую симморфную группу с примитивной решеткой в классе D_{2d} — $P\bar{4}m2$. В несимморфных пространственных группах с такой установкой на втором месте возможны символы m, n, $a(b)$, c. Ось 2-го порядка, расположенная по диагонали грани $\mathbf{ab}$ элементарной ячейки, при умножении с трансляциями $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$ дает винтовые оси 2_1:

$$\{e|\mathbf{a}\} * \{2_{xy}^1|0\} = \{2_{xy}^1|\mathbf{a}\} = \left\{2_{xy}^1 \middle| \frac{\mathbf{a}+\mathbf{b}}{2} + \frac{\mathbf{a}-\mathbf{b}}{2}\right\}. \qquad (4.58)$$

Полученная ось 2-го порядка имеет винтовую компоненту $(\mathbf{a} + \mathbf{b})/2$ и смещена относительно исходной поворотной оси на половину вектора $(\mathbf{a} - \mathbf{b})/2$. Это означает, что в диагональном направлении чередуются оси 2 и 2_1, и на третьей позиции в символе пространственных групп, получаемых из второй симморфной группы

$P\bar{4}m2$, может стоять лишь символ 2. Таким образом, мы получаем еще группы $P\bar{4}c2$, $P\bar{4}b2$ и $P\bar{4}n2$.

На рис. 4.56 приведены графики пространственных групп $P\bar{4}2c$ и $P\bar{4}c2$.

В пространственных группах класса $D_{2d} = \bar{4}2m$ с объемноцентрированной решеткой поворотные оси 2-го порядка чередуются с винтовыми осями, плоскости m геометрически совпадают с n.

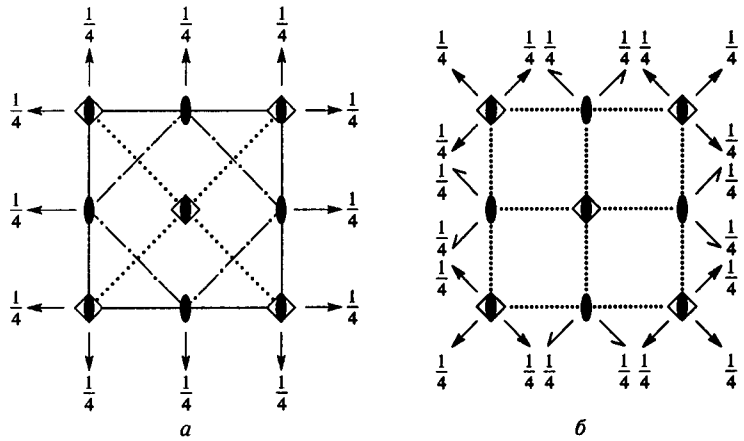


Рис. 4.56. Графики пространственных групп $P\bar{4}2c$ (*а*) и $P\bar{4}c2$ (*б*)

При этом, как и во всех тетрагональных группах, они чередуются с плоскостями g, которые в объемноцентрированных группах совпадают с плоскостями c. Поэтому символ симморфной группы $I\bar{4}2m$ охватывает все комбинации перечисленных плоскостей и осей 2-го порядка. Кроме того, в пространственных группах с объемноцентрированными решетками могут существовать алмазные плоскости $d(xy)$, расположенные по диагонали грани **ab** элементарной ячейки. Таким образом, мы получаем еще одну группу класса D_{2d} с объемноцентрированной решеткой Бравэ — $I\bar{4}2d$.

Если плоскости симметрии располагаются перпендикулярно кратчайшим трансляциям **ab** (установка $\bar{4}m2$), то зеркальные плоскости m чередуются с плоскостями n, а плоскости $a(b)$ — с плоскостями c. Плоскости d, которые должны располагаться параллельно центрирующей трансляции, в таких группах невозможны. Таким образом, мы получаем еще две пространственные группы $I\bar{4}m2$ и $I\bar{4}c2$. Этими группами и исчерпываются пространственные группы, принадлежащие классу D_{2d}.

Нам осталось рассмотреть пространственные группы, принадлежащие классу $D_2 = 422$. Они соответствуют всем случаям

пересечения и скрещивания поворотных и винтовых осей 2-го порядка под углом 45°. При этом оси 4-го порядка (винтовые и поворотные) можно представить как результат умножения соответствующих поворотов вокруг осей 2-го порядка. Оси 2-го порядка, соответствующие третьей позиции символа и располагающиеся параллельно диагонали $\mathbf{a}+\mathbf{b}$, чередуются с параллельными им винтовыми осями 2-го порядка, поэтому на третьей позиции символа всегда будет символ 2. В то же время «координатные» оси 2-го порядка (на второй позиции символа) могут быть как поворотными, так и винтовыми. Трансляционная компонента оси 4-го порядка определяется кратчайшим расстоянием до скрещивающихся под углом 45° осей 2-го порядка. Если оси пересекаются, то возникает поворотная ось 4, если оси 2-го порядка различаются по координате Z на $\mathbf{c}/4$, то получается ось 4_2. Если разница координат Z осей 2-го порядка $\mathbf{c}/8$, то имеем ось 4_1 (правый винт) и 4_3 (левый винт). Таким образом, получаем группы $P422$, $P42_12$, $P4_222$, $P4_22_12$, $P4_122$, $P4_12_12$, $P4_322$ и $P4_32_12$.

Дополнительная трансляция объемноцентрированной решетки $(\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c})/2$ приводит к чередованию осей 2 и 2_1 не только в диагональном, но и в координатных направлениях. Кроме того, поворотные оси 4-го порядка 4 чередуются с осями 4_2, а оси 4_1 — с 4_3. Таким образом, групп этого класса с объемноцентрированной решеткой всего две — $I422$ и $I4_122$.

В классе $S_4 = \bar{4}$ существуют лишь две симморфные пространственные группы $P\bar{4}$ и $I\bar{4}$.

Этими группами и заканчивается обзор пространственных групп тетрагональной сингонии. Полный их список приведен в табл. 4.4.

4.14. Гексагональные пространственные группы

Гексагональной сингонии принадлежат 12 точечных групп, которым соответствуют две решетки Бравэ — примитивная P и ромбоэдрическая R. Особенностью пространственных групп гексагональной сингонии является взаимное расположение трансляций **a** и **b** под углом 120°, т. е. основание элементарной ячейки представляет собой ромб с углами 120° и 60°. В таком ромбе короткая диагональ равна стороне $a = b$, а длинная — $a\sqrt{3}$ (рис. 4.57).

Как и при выводе пространственных групп ромбической и тетрагональной сингоний, найдем элементы симметрии, которые возможны на каждой позиции международных символов гексагональных групп. Прежде всего заметим, что в гексагональных группах с гексагональной решеткой Бравэ зеркальная плоскость симметрии может быть перпендикулярна лишь осям 3, 6 и 6_3 с трансляционной компонентой, равной нулю или 1/2. Кроме того, в гексаго-

нальных группах перпендикулярно поворотным осям 3-го и 6-го порядков вообще невозможны плоскости со скольжением.

Для доказательства этого предположим, что перпендикулярно оси 3-го порядка располагается плоскость $a(z) = \{m_z|\mathbf{a}/2\}$. Вследствие симметрии относительно поворота вокруг оси на 120° эта

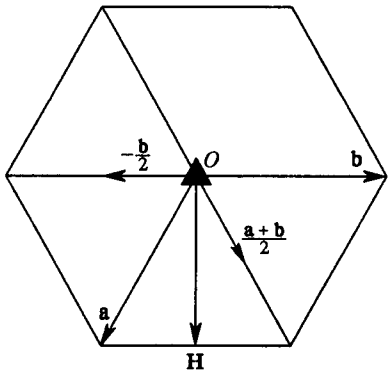


Рис. 4.57. Основание элементарной ячейки кристаллов гексагональной сингонии

плоскость совпадет с плоскостью $b(z) = \{m_z|\mathbf{b}/2\}$. Произведение отражений в этих плоскостях

$$a(z) * b(z) = \left\{m_Z\middle|\frac{\mathbf{a}}{2}\right\} * \left\{m_Z\middle|\frac{\mathbf{b}}{2}\right\} = \left\{e\middle|\frac{\mathbf{a}+\mathbf{b}}{2}\right\}$$

даст чистую трансляцию, которая соответствует C-центрировке, невозможной в гексагональной сингонии. Аналогично, в результате поворота вокруг оси 3-го порядка плоскость n, перпендикулярная оси Z, будет геометрически совпадать с плоскостью b, имеющей трансляционную компоненту $-\mathbf{b}/2$, а их произведение

$$n(z) * b(z) = \left\{m_Z\middle|\frac{\mathbf{a}+\mathbf{b}}{2}\right\} * \left\{m_Z\middle|\frac{-\mathbf{b}}{2}\right\} = \left\{e\middle|\frac{\mathbf{a}}{2}\right\}$$

дает трансляцию $\mathbf{a}/2$, что противоречит условию, что трансляции $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$ кратчайшие.

Поскольку циклическая группа, отвечающая оси 6-го порядка, включает в себя циклическую подгруппу, отвечающую оси 3-го порядка, то все сказанное полностью справедливо и для оси 6-го порядка.

В пространственных группах с ромбоэдрической решеткой невозможны как зеркальные, так и скользящие плоскости симметрии, перпендикулярные оси 3-го порядка. Для доказательства этого предположим, что перпендикулярно оси Z кристаллографической системы координат имеется плоскость симметрии $\{m_Z|\mathbf{t}(m_Z)\}$.

Тогда центрирующей трансляции $\mathbf{r} = 2\mathbf{a}/3 + \mathbf{b}/3 + \mathbf{c}/3$ будет соответствовать трансляция $\mathbf{r}' = 2\mathbf{a}/3 + \mathbf{b}/3 - \mathbf{c}/3 + \mathbf{t}(m_Z)$. Их сумма представляет собой вектор трансляции $\mathbf{r}+\mathbf{r}' = 4\mathbf{a}/3+2\mathbf{b}/3+\mathbf{t}(m_Z)$, лежащий в плоскости $\mathbf{ab}$. Вектор $\mathbf{t}(m_Z)$ может быть равен лишь 0, $\mathbf{a}/2$, $\mathbf{b}/2$ или $(\mathbf{a}+\mathbf{b})/2$. Если $\mathbf{t}(m_Z) = \mathbf{a}/2$, то $\mathbf{r}+\mathbf{r}' = 11\mathbf{a}/6+2\mathbf{b}/3$, если $\mathbf{t}(m_Z) = \mathbf{b}/2$, то $\mathbf{r} + \mathbf{r}' = 4\mathbf{a}/3 + 7\mathbf{b}/6$, и, наконец, если $\mathbf{t}(m_Z) = (\mathbf{a} + \mathbf{b})/2$, то $\mathbf{r} + \mathbf{r}' = 11\mathbf{a}/6 + 7\mathbf{b}/6$. Аналогично, для зеркальной плоскости $\mathbf{t}(m_Z) = 0$ и $\mathbf{r} + \mathbf{r}' = 4\mathbf{a}/3 + 2\mathbf{b}/3$. Все эти случаи соответствуют центрировке грани $\mathbf{ab}$, что невозможно в гексагональной сингонии.

Рассмотрим теперь плоскости симметрии, параллельные осям 3-го и 6-го порядков. Умножение отражений с трансляцией, расположенной по отношению к плоскости под углом 120°(60°), приводит к чередованию зеркальных плоскостей m с плоскостями типа $a(b)$, а клиноплоскостей n с плоскостями типа c. Действительно, рассмотрим произведение отражения в плоскости симметрии, содержащей векторы $\mathbf{b}$ и $\mathbf{c}$, и трансляции $\mathbf{a}$. Нормаль к данной плоскости будет параллельна вектору $\mathbf{H}$ (рис. 4.57). В операторном виде произведение запишется как $\{e|\mathbf{a}\} * \{m_H|0\} = \{m_H|\mathbf{a}\}$. Представим вектор $\mathbf{a}$ в виде суммы двух векторов — параллельного $\mathbf{t}_{||}$ и перпендикулярного $\mathbf{t}_\perp$ плоскости симметрии m, т. е. $\{m_H|\mathbf{a}\} = \{m_H|\mathbf{t}_\perp + \mathbf{t}_{||}\}$. Из рис. 4.57 видно, что

$$t_{||} = a\cos 60° = \frac{a}{2}, \quad t_\perp = a\sin 60° = \frac{a\sqrt{3}}{2}.$$

Мы получили отражение в скользящей плоскости симметрии b, расположенной на половине отрезка OH. Следовательно, зеркальные плоскости m чередуются в гексагональных группах с плоскостями типа $a(b)$. Аналогично можно доказать и чередование плоскостей n и c.

Заметим также, что винтовые оси 3_1, 3_2, 6_1, 6_2, 6_4, и 6_5 не могут лежать как в зеркальных, так и скользящих плоскостях симметрии, поскольку симметрия винта не допускает отражения как в параллельных, так и в перпендикулярных плоскостях.

Рассмотрим теперь плоскости симметрии, не параллельные координатным плоскостям. Параллельно как «короткой», так и «длинной» диагоналям основания элементарной ячейки зеркальные плоскости m будут чередоваться с плоскостями типа $a(b)$, а плоскости n — с плоскостями типа c.

Аналогичные рассуждения можно провести и для осей 2-го порядка, перпендикулярных осям 3-го и 6-го порядков. «Горизонтальные» поворотные оси 2-го порядка всегда чередуются с параллельными им винтовыми.

В группах с ромбоэдрической решеткой Бравэ произведение поворота вокруг оси 3-го порядка и дополнительных трансляций дает

винтовые повороты 3_1 и 3_2 вокруг осей, смещенных относительно исходной. Действительно,

$$\left\{e\left|\frac{2}{3}\mathbf{a}+\frac{1}{3}\mathbf{b}+\frac{1}{3}\mathbf{c}\right.\right\} * \{3_Z^1|0\} = \left\{3_z^1\left|\frac{2}{3}\mathbf{a}+\frac{1}{3}\mathbf{b}+\frac{1}{3}\mathbf{c}\right.\right\}, \quad (4.59)$$

$$\left\{e\left|\frac{1}{3}\mathbf{a}+\frac{2}{3}\mathbf{b}+\frac{2}{3}\mathbf{c}\right.\right\} * \{3_Z^1|0\} = \left\{3_z^1\left|\frac{1}{3}\mathbf{a}+\frac{2}{3}\mathbf{b}+\frac{2}{3}\mathbf{c}\right.\right\}. \quad (4.60)$$

Полученные операторы описывают повороты вокруг осей 3_1 и 3_2, расположенных в вершинах N' треугольников NTN', опирающихся на векторы $(2\mathbf{a}+\mathbf{b})/3$ и $(\mathbf{a}+2\mathbf{b})/3$ как на основания и с углами при основаниях, равными 30° (рис. 4.58). Из рисунка также следует, что в группах с ромбоэдрической решеткой плоскости симметрии не могут быть параллельны элементарным трансляциям **a** и **b**, а также короткой диагонали основания элементарной ячейки. Дело в том, что в противном случае оси 3_1 и 3_2 располагались бы в плоскости симметрии, что невозможно (винт не инвариантен относительно отражения в параллельной плоскости симметрии). Таким образом, в пространственных группах с R-решеткой плоскости симметрии могут располагаться только перпендикулярно к элементарным трансляциям, проходя при этом через два дополнительных узла R-решетки.

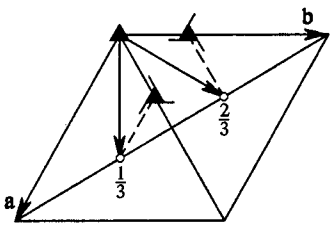


Рис. 4.58. Взаимное расположение поворотных и винтовых осей 3-го порядка в пространственных группах с ромбоэдрической решеткой

Обзор пространственных групп гексагональной сингонии начнем с групп класса $C_3 = 3$. Примитивные группы этого класса — $P3$, $P3_1$, $P3_2$, и в этом классе имеется лишь одна группа с центрированной решеткой — $R3$. Ее график читатель может легко достроить из рис. 4.58.

Учитывая, что трансляции при перемножении с инверсионными поворотами 3-го порядка снова дают инверсионные повороты 3-го порядка, можно сразу получить, что в классе C_{3i} имеются лишь две симморфные пространственные группы: $P\overline{3}$ и $R\overline{3}$.

Аналогично можно перечислить все пространственные группы, принадлежащие классам $C_6 = 6$ и $C_{3h} = \overline{6}$, с той лишь разницей, что в этих классах возможна лишь примитивная решетка Бравэ. Таким образом, получаем еще 6 пространственных групп $P6$, $P6_1$, $P6_2$, $P6_3$, $P6_4$ и $P6_5$ класса C_6 и одну симморфную пространственную группу $P\overline{6}$, принадлежащую классу C_{3h}.

Перейдем к рассмотрению пространственных групп, принадлежащих классу $D_3 = 32$. Международный символ этого класса содержит две позиции, которые соответствуют двум симметрично-неэквивалентным особым направлениям — параллельно оси Z и оси X (или Y) кристаллографической системы координат. Однако в кристаллическом пространстве имеются два варианта расположения оси 2-го порядка по отношению к кратчайшим трансляциям **a** (или **b**).

На рис. 4.59 показано расположение осей 2-го порядка, параллельное элементарным трансляциям **a** (или **b**) решетки (координатное положение) и перпендикулярное им (апофемальное положение). Для того чтобы различить два варианта расположения

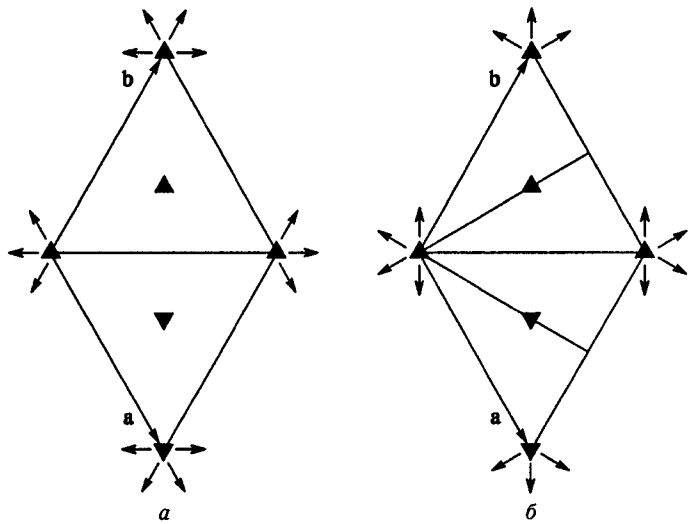


Рис. 4.59. Два варианта расположения осей 2-го порядка, перпендикулярных оси 3-го порядка: параллельно (*а*) и перпендикулярно (*б*) трансляциям **a**(**b**)

осей 2-го порядка по отношению к элементарным трансляциям, в символ пространственных групп вводится третья позиция — апофемальная. Если ось 2-го порядка находится в апофемальном положении, то на второй позиции (координатной) записывается символ 1. Так, в классе D_3 мы получаем две симморфные группы — $P321$ и $P312$. Скрещивающимся осям 2-го порядка соответствуют группы $P3_121$, $P3_112$, $P3_221$ и $P3_212$. Так как в группах с R-решеткой присутствуют одновременно оси 3, 3_1 и 3_2, то в классе D_3 существует лишь одна группа с ромбоэдрической решеткой $R32$.

В классе $D_6 = 622$ оси 2-го порядка располагаются под углом 30° друг к другу, другими словами, одновременно присут-

ствуют как координатные, так и апофемальные оси. С учетом того, что в этом классе может быть лишь примитивная решетка Бравэ, запишем символы пространственных групп: $P622$, $P6_122$, $P6_222$, $P6_322$, $P6_422$ и $P6_522$.

Пространственные группы класса C_{3v} также легко получить, если учесть, что плоскости могут располагаться как в координатном, так и в апофемальном положении и чередуются в соответствии с правилами, полученными выше. Кроме того, винтовые оси не могут сочетаться с параллельными плоскостями, кроме оси 6_3. Таким образом, мы получим три симморфные группы $P3m1$, $P31m$ и $R3m$. Три несимморфные группы получатся, если заменить символы плоскостей m на c: $P3c1$, $P31c$ и $R3c$.

В классе $C_{6v} = 6mm$ имеются как координатные, так и апофемальные плоскости, причем они не эквивалентны, т. е. могут иметь разные символы. Кроме того, возможна лишь примитивная решетка Бравэ. С учетом чередования плоскостей мы можем сразу написать символы пространственных групп этого класса — $P6mm$, $P6cc$, $P6_3cm$ и $P6_3mc$. Добавляя к множеству генераторов групп класса C_{6v} единственно допустимую перпендикулярную к оси 6-го порядка зеркальную плоскость симметрии m, получаем пространственные группы класса $D_{6h} = \frac{6}{m}mm$: $P\frac{6}{m}mm$, $P\frac{6}{m}cc$, $P\frac{6_3}{m}cm$, $P\frac{6}{m}mm$ и $P\frac{6_3}{m}mc$.

Что касается пространственных групп класса $D_{3h} = \bar{6}m2$, то их символы можно также получить, заменяя символы m на c и учитывая, что плоскости симметрии могут занимать как координатное, так и апофемальное положение. Кроме того, группы этого класса могут иметь лишь примитивную решетку Бравэ. Таким образом, мы получаем группы $P\bar{6}m2$, $P\bar{6}2m$, $P\bar{6}c2$, $P\bar{6}2c$.

Наконец, рассмотрим пространственные группы, принадлежащие голоэдрическому классу $D_{3d} = \bar{3}m$. Воспользовавшись уже сформулированными правилами, получим три симморфные пространственные группы $P\bar{3}m1$, $P\bar{3}1m$, $R\bar{3}m$ и три несимморфные $P\bar{3}c1$, $P\bar{3}1c$, $R\bar{3}c$.

Пространственные группы класса $C_{6h} = \frac{6}{m}$ можно получить как подгруппы соответствующих пространственных групп класса D_{6h}: $P\frac{6}{m}$ и $P\frac{6_3}{m}$.

Графики пространственных групп гексагональной сингонии строятся по обычным правилам, характерным для уже рассмотренных групп. Проиллюстрируем в качестве примера процесс построения графика пространственных групп $P\bar{3}m1$ и $R\bar{3}m$. Для этого зададим элементарные трансляции $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$ в плоскости чертежа, а трансляцию $\mathbf{c}$ — перпендикулярно чертежу. Построим элементы симметрии, указанные в символе группы — инверсионные оси 3-го порядка и координатные плоскости m (рис. 4.60). Плоскость симметрии, указанная в символе, занимает координатное положение, т. е. ее нормаль совпадает с осью координат. Оси 2-го порядка располагаются вдоль координатных направлений X и Y и вдоль короткой диагонали основания элементарной ячейки. Плоскости симметрии образуют с трансляциями $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$ углы 90° и 30°. При умножении отражений с трансляциями возникнут зеркальные

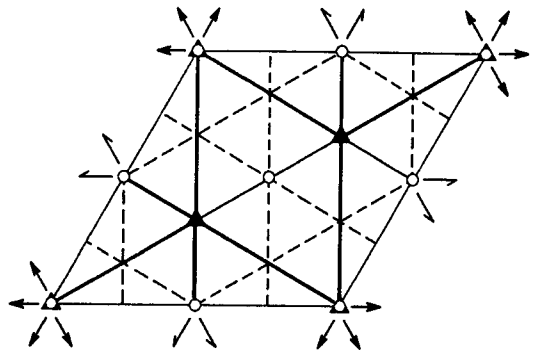


Рис. 4.60. График пространственной группы $P\bar{3}m1$

плоскости симметрии, проходящие через середины ребер основания элементарной ячейки. Аналогично, поворотные оси 2-го порядка будут чередоваться с параллельными им винтовыми осями 2-го порядка, проходящими через середины трансляций $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$.

Для построения графика пространственной группы $R\bar{3}m$ необходимо добавить к групповому множеству $P\bar{3}m1$ трансляции R-решетки $\mathbf{T}_{R1} = 2\mathbf{a}/3 + \mathbf{b}/3 + \mathbf{c}/3$ и $\mathbf{T}_{R2} = \mathbf{a}/3 + 2\mathbf{b}/3 + 2\mathbf{c}/3$ и перемножить эти трансляции со всеми операциями симметрии группы $P\bar{3}m$. При этом возникнут винтовые оси 3_1 и 3_2 так же, как это показано на рис. 4.58, а также дополнительные центры инверсии на серединах векторов трансляций $\mathbf{T}_{R1}$ и $\mathbf{T}_{R2}$.

Трансляции $\mathbf{T}_{R1}$ и $\mathbf{T}_{R2}$ параллельны зеркальным плоскостям симметрии m, поэтому при умножении трансляций и отражений в этих плоскостях мы получим клиноплоскости, совпадающие с зеркальными плоскостями симметрии. Умножение отражения в зеркальной плоскости симметрии, параллельной трансляции $\mathbf{T}_{R1} = 2\mathbf{a}/3 + \mathbf{b}/3 + \mathbf{c}/3$, с трансляцией $\mathbf{T}_{R2} = \mathbf{a}/3 + 2\mathbf{b}/3 + 2\mathbf{c}/3$ дает клиноплоскость, параллельную исходной плоскости и проходящую через середину вектора $\mathbf{T}_{R2} = \mathbf{a}/3 + 2\mathbf{b}/3 + 2\mathbf{c}/3$. Аналогично получаются винтовые и поворотные оси как результат умножения поворотов 2-го порядка с дополнительными трансляциями $\mathbf{T}_{R1}$ и $\mathbf{T}_{R2}$ (рис. 4.61).

В гексагональных группах с ромбоэдрической решеткой наряду с дважды центрированной гексагональной ячейкой можно

выбрать примитивную элементарную ячейку в виде ромбоэдра, который может быть охарактеризован длиной ребра и величиной угла, образующие ребра при вершине. С учетом такой возможности график ромбоэдрических групп не ограничивают лишь ребрами гексагональной элементарной ячейки, а дополнительно изображают элементы симметрии, расположенные внутри ромбоэдра.

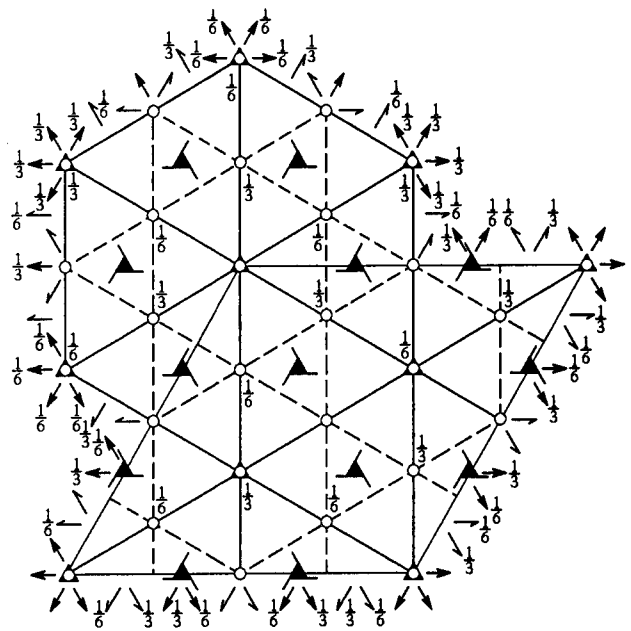


Рис. 4.61. График пространственной группы $R\bar{3}m$

На рис. 4.61 наряду с основанием гексагональной элементарной ячейки показана также часть графика, которая соответствует границам проекции ромбоэдра на плоскость **ab** (шестиугольник, через вершины которого проходят инверсионные оси 3-го порядка).

Координаты точек правильных систем группы $R\bar{3}m$ могут быть получены из координат точек правильных систем группы $P\bar{3}m1$. Для этого необходимо добавить точки, полученные переносом всей правильной системы точек группы $P\bar{3}m1$ на векторы дополнительных трансляций R-решетки.

Координаты правильных систем точек (ПСТ) для группы $P\bar{3}m1$ приведены в табл. 4.5.

Таблица 4.5. **Координаты правильных систем точек пространственной группы $P\bar{3}m1$**

Кратность ПСТ	Обозначение ПСТ	Симметрия позиции	Координаты ПСТ		
12	j	1	x,y,z;	$\bar{y},x-y,z$;	$y-x,\bar{x},z$;
			$\bar{x},\bar{y},\bar{z}$;	$y,y-x,\bar{z}$;	$x-y,x,\bar{z}$;
			$\bar{y},\bar{x},z$;	$x,x-y,z$;	$y-x,y,z$;
			$y,x,\bar{z}$;	$\bar{x},y-x,\bar{z}$;	$x-y,\bar{y},\bar{z}$.
6	i	m	$x,\bar{x},z$;	$x,2x,z$;	$2\bar{x},\bar{x},z$;
			$\bar{x},x,\bar{z}$;	$\bar{x},2\bar{x},\bar{z}$;	$2x,x,\bar{z}$.
6	h	2	$x,0,\frac{1}{2}$;	$0,x,\frac{1}{2}$;	$\bar{x},\bar{x},\frac{1}{2}$;
			$\bar{x},0,\frac{1}{2}$;	$0,\bar{x},\frac{1}{2}$;	$x,x,\frac{1}{2}$.
6	g	2	$x,0,0$;	$0,x,0$;	$\bar{x},\bar{x},0$;
			$\bar{x},0,0$;	$0,\bar{x},0$;	$x,x,0$.
3	f	$\frac{2}{m}$	$\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$;	$0,0,\frac{1}{2}$;	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$.
3	e	$\frac{2}{m}$	$\frac{1}{2},0,0$;	$0,\frac{1}{2},0$;	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$.
2	d	$3m$	$\frac{1}{3},\frac{2}{3},z$;	$\frac{2}{3},\frac{1}{3},\bar{z}$.	
2	c	$3m$	$0,0,z$;	$0,0,\bar{z}$.	
1	b	$\bar{3}m$	$0,0,\frac{1}{2}$.		
1	a	$\bar{3}m$	$0,0,0$.		

Таблица 4.6. **Координаты правильных систем точек пространственной группы $R\bar{3}m$ в ромбоэдрических осях**

Кратность ПСТ	Обозначение ПСТ	Симметрия позиции	Координаты ПСТ			
12	i	1	x,y,z;	z,x,y;	y,z,x;	y,x,z;
			z,y,x;	x,z,y;	$\bar{x},\bar{y},\bar{z}$;	$\bar{z},\bar{x},\bar{y}$;
			$\bar{y},\bar{z},\bar{x}$;	$\bar{y},\bar{x},\bar{z}$;	$\bar{z},\bar{y},\bar{x}$;	$\bar{x},\bar{z},\bar{y}$.
6	h	m	x,x,z;	x,z,x;	z,x,x;	
			$\bar{x},\bar{x},\bar{z}$;	$\bar{x},\bar{z},\bar{x}$;	$\bar{z},\bar{x},\bar{x}$.	
6	g	2	$x,\bar{x},\frac{1}{2}$;	$\bar{x},\frac{1}{2},x$;	$\frac{1}{2},x,\bar{x}$;	
			$\bar{x},x,\frac{1}{2}$;	$x,\frac{1}{2},\bar{x}$;	$\frac{1}{2},\bar{x},x$.	
6	f	2	$x,\bar{x},0$;	$\bar{x},0,x$;	$0,x,\bar{x}$;	
			$\bar{x},x,0$;	$x,0,\bar{x}$;	$0,\bar{x},x$.	
3	e	$\frac{2}{m}$	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$;	$\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$;	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$.	
3	d	$\frac{2}{m}$	$\frac{1}{2},0,0$;	$0,\frac{1}{2},0$;	$0,0,\frac{1}{2}$.	
2	c	$3m$	x,x,x;	$\bar{x},\bar{x},\bar{x}$.		
1	b	$\bar{3}m$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$.			
1	a	$\bar{3}m$	$0,0,0$.			

Кратность общей правильной системы, которая для этой группы обозначается буквой j, равна 12. Частные правильные системы соответствуют положению точек на зеркальных плоскостях симметрии m (обозначается буквой i и имеет кратность 6), на осях 2-го порядка (кратность 6, обозначения h и g) в точках пересечения осей 2-го порядка и перпендикулярных плоскостей симметрии (кратность 3, обозначения f и e), на пересечении осей 3-го порядка и параллельных плоскостей (кратность 2, обозначения c и d) и, наконец, однократные правильные системы точек b и a в особых точках инверсионных осей 3-го порядка. В этих точках пересекаются также зеркальные плоскости и поворотные оси 2-го порядка.

Таблица 4.7. **Пространственные группы гексагональной сингонии**

Номер группы	Класс	Символ	Номер группы	Класс	Символ
143	C_3^1	$P3$	144	C_3^2	$P3_1$
145	C_3^3	$P3_2$	146	C_3^4	$R3$
147	C_{3i}^1	$P\bar{3}$	148	C_{3i}^2	$R\bar{3}$
149	D_3^1	$P312$	150	D_3^2	$P321$
151	D_3^3	$P3_112$	152	D_3^4	$P3_121$
153	D_3^5	$P3_212$	154	D_3^6	$P3_221$
155	D_3^7	$R32$	156	C_{3v}^1	$P3m1$
157	C_{3v}^2	$P31m$	158	C_{3v}^3	$P3c1$
159	C_{3v}^4	$P31c$	160	C_{3v}^5	$R3m$
161	C_{3v}^6	$R3c$	162	D_{3d}^1	$P\bar{3}1m$
163	D_{3d}^2	$P\bar{3}1c$	164	D_{3d}^3	$P\bar{3}m1$
165	D_{3d}^4	$P\bar{3}c1$	166	D_{3d}^5	$R\bar{3}m$
167	D_{3d}^6	$R\bar{3}c$	168	C_6^1	$P6$
169	C_6^2	$P6_1$	170	C_6^3	$P6_5$
171	C_6^4	$P6_2$	172	C_6^5	$P6_4$
173	C_6^6	$P6_3$	174	C_{3h}^1	$P\bar{6}$
175	C_{6h}^1	$P\frac{6}{m}$	176	C_{6h}^2	$P\frac{6_3}{m}$
177	D_6^1	$P622$	178	D_6^2	$P6_122$
179	D_6^3	$P6_522$	180	D_6^4	$P6_222$
181	D_6^5	$P6_422$	182	D_6^6	$P6_322$
183	C_{6v}^1	$P6mm$	184	C_{6v}^2	$P6cc$
185	C_{6v}^3	$P6_3cm$	186	C_{6v}^4	$P6_3mc$
187	D_{3h}^1	$P\bar{6}m2$	188	D_{3h}^2	$P\bar{6}c2$
189	D_{3h}^3	$P\bar{6}2m$	190	D_{3h}^4	$P\bar{6}2c$
191	D_{6h}^1	$P\frac{6}{m}mm$	192	D_{6h}^2	$P\frac{6}{m}cc$
193	D_{6h}^3	$P\frac{6_3}{m}cm$	194	D_{6h}^4	$P\frac{6_3}{m}mc$

Координаты правильных систем точек для группы $R\bar{3}m$ будут отличаться от приведенных утроенной кратностью за счет того, что каждая точка размножается еще дополнительными трансляциями R-решетки, а также объединением в одну правильных систем c и d группы $P\bar{3}m$.

Если выбрать в качестве элементарной ячейки примитивный ромбоэдр, то кратность всех правильных систем сократится втрое за счет трехкратного уменьшения объема элементарной ячейки. Координаты правильных систем точек группы $R\bar{3}m$ в ромбоэдрических осях приведены в табл. 4.6.

В табл. 4.7 приводится полный список пространственных групп гексагональной сингонии.

4.15. Кубические пространственные группы

Все пространственные группы кубической сингонии характеризуются наличием четырех осей симметрии 3-го порядка, расположенных параллельно телесным диагоналям кубической элементарной ячейки, а также тремя решетками Бравэ — примитивной, гранецентрированной и объемноцентрированной.

Рассмотрим особенности перемножения поворотов вокруг осей 3-го порядка и трансляций решетки в кубических группах. Обычные повороты 3-го порядка при умножении на трансляции $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ решетки дают винтовые оси 3_1 и 3_2. Действительно, запишем про-

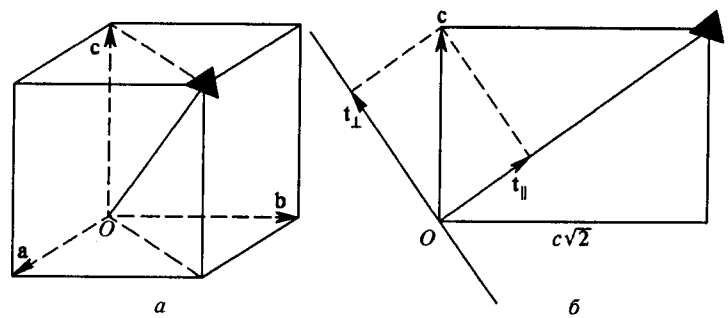


Рис. 4.62. Взаимное расположение оси 3-го порядка и элементарных трансляций в кубических группах ($а$); представление вектора трансляции $\mathbf{c}$ в виде суммы двух векторов: параллельного и перпендикулярного оси $3(xyz)$

изведение поворота вокруг оси 3-го порядка $3^1(xyz)$ и трансляции $\mathbf{c}$. Представляя трансляцию $\mathbf{c}$ в виде суммы векторов параллельного и перпендикулярного оси 3-го порядка, получим

$$\{e|\mathbf{c}\} * \{3^1_{XYZ}|0\} = \{3^1_{XYZ}|\mathbf{c}\} = \{3^1_{XYZ}|\mathbf{t}_{\parallel} + \mathbf{t}_{\perp}\}. \qquad (4.61)$$

Модуль вектора $\mathbf{t}_{\parallel}$ можно найти как проекцию вектора $\mathbf{c}$ на вектор $\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}$, т. е. $t_{\parallel} = c\sqrt{1/3}$ (рис. 4.62). Аналогично можно

получить, что $t_\perp = c\sqrt{2/3}$. Величина $t_\parallel$ составляет $1/3$ длины трансляции, направленной по телесной диагонали элементарной ячейки. Это означает, что получившаяся операция симметрии — поворот вокруг оси $3^1(xyz)$. Вектор $\mathbf{t}_\perp$ определяет смещение получившейся оси из начала координат на расстояние $c\sqrt{2/3}$. Аналогично, умножение поворотов вокруг оси 3-го порядка с трансляцией $2\mathbf{c}$ даст поворот вокруг двухзаходной оси симметрии 3_2, смещение которой определится вектором с модулем $t_\perp = 2c\sqrt{2/3}$. Нетрудно

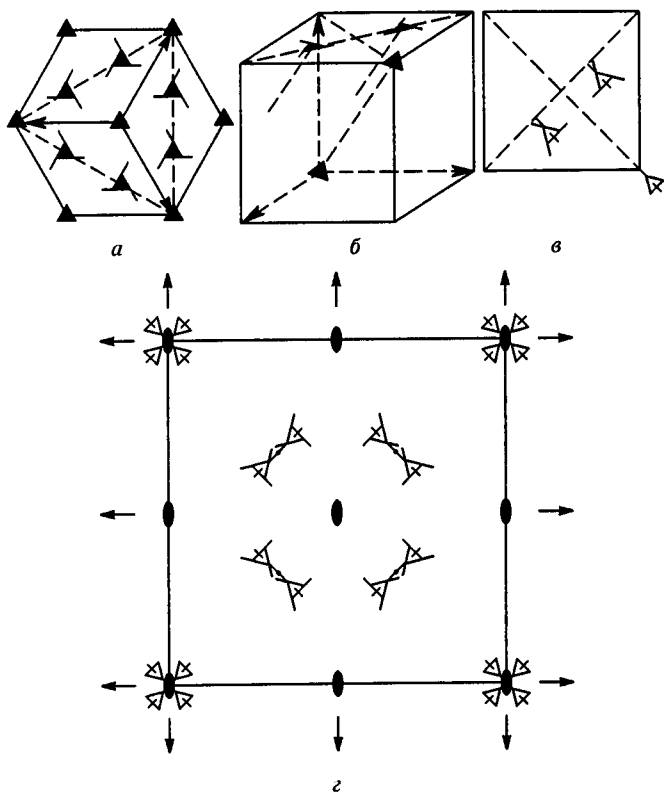


Рис. 4.63. Расположение поворотной оси 3-го порядка 3 и винтовых осей 3-го порядка 3_1 и 3_2 в кубических группах в проекции на плоскость (111) (*а*) и в пространстве (*б*); расположение оси 3 и осей 3_1 и 3_2 на графиках кубических пространственных групп с примитивной решеткой (*в*); график пространственной группы $P23$ (*г*)

заметить, что взаимное расположение оси 3-го порядка 3_{xyz} и элементарных трансляций $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ эквивалентно расположению оси 3-го порядка и центрирующих трансляций $\mathbf{T}_{R1}$ и $\mathbf{T}_{R2}$ в гексагональных группах с ромбоэдрической решеткой Бравэ. При этом куб можно представить как частный случай ромбоэдра с углом α, равным 90°.

Проекции осей 3-го порядка на плоскость, перпендикулярную телесной диагонали куба, для групп с примитивной решеткой Бравэ можно получить из рис. 4.61, где изображен график пространственной группы $R\bar{3}m$. Часть ее графика приведена на рис. 4.63*а*.

На рис. 4.63*б* показана пространственная ориентация одной из осей 3-го порядка и винтовых осей, полученных ее перемножением с двумя элементарными трансляциями, а на рис. 4.63*в* — изображение этих осей на графиках кубических пространственных групп с примитивной решеткой Бравэ. На рис. 4.63*г* эти оси, а также другие оси 3-го порядка и координатные оси 2-го порядка можно увидеть на графике пространственной группы $P23$.

Если мы построим примитивную ячейку для объемноцентрированной решетки Бравэ, то мы снова получим ромбоэдр, ребрами которого будут половины телесных диагоналей кубической элементарной ячейки. При этом угол α определяется углом между телесными диагоналями куба (между осями 3-го порядка) и равен приблизительно $109°28'16''$.

Для получения набора осей 3-го порядка в группах с объемноцентрированной решеткой Бравэ перемножим операции поворотов вокруг осей 3-го порядка с дополнительными трансляциями I-решетки.

Ось $3(xyz)$ и параллельная ей трансляция $(\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c})/2$ при перемножении соответствующих циклических подгрупп дадут винтовую ось 3-го порядка $\{3_{xyz}|(\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c})/2\}$ и совпадающую с ней поворотную ось 3-го порядка.

Оси 3-го порядка, параллельные другой телесной диагонали, например $3(\bar{x}\bar{y}z)$, перемножаясь с трансляцией $(\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c})/2$, дадут в произведении операцию $\{3_{\bar{x}\bar{y}z}|(\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c})/2\}$. Для выяснения смысла этой операции представим, как и в предыдущих случаях, трансляцию $(\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c})/2$ в виде суммы векторов, параллельного и перпендикулярного оси 3-го порядка $3(\bar{x}\bar{y}z)$ (рис. 4.64). Учитывая, что косинус угла между телесными диагоналями куба равен $1/3$, получаем, что $t_\parallel = c\sqrt{3}/6$, $t_\perp = c\sqrt{2/3}$. Отрезок $t_\parallel$ равен $1/3$ половины телесной диагонали куба, а $t_\perp$ по величине и направлению совпадает с аналогичной величиной, которая получалась при перемножении поворота 3-го порядка $3(xyz)$ и трансляции $\mathbf{a}$.

Отсюда следует, что в результате умножения мы получим винтовые оси 3-го порядка в тех же положениях, что и для примитивной решетки Бравэ. В отличие от винтовых осей 3-го порядка в группах с примитивной решеткой Бравэ в данном случае «шаг» винта будет вдвое меньше и равен $1/6$ телесной диагонали элементарной ячейки. На рис. 4.64*в* приведен график простран-

ственной группы $I23$, на котором показано взаимное расположение осей 3-го порядка.

Для гранецентрированной кубической решетки примитивная элементарная ячейка представляет собой ромбоэдр, ребрами кото-

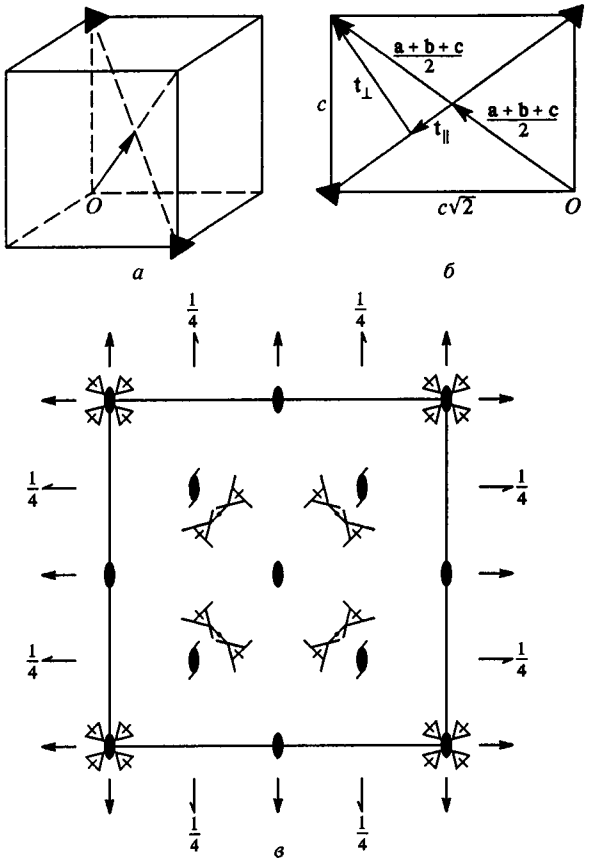


Рис. 4.64. Взаимное расположение оси $3(\overline{xyz})$ и трансляции $(\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c})/2$ ($а$); компоненты этой трансляции параллельно и перпендикулярно оси $3(\overline{xyz})$ в кубической объемноцентрированной ячейке ($б$); график пространственной группы $I23$ ($в$)

рого являются половины диагоналей граней кубической элементарной ячейки и угол α равен углу между диагоналями граней куба, т. е. 60°.

Рисунок 4.65$а$ иллюстрирует расположение поворотных и винтовых осей 3-го порядка в кубических пространственных группах с гранецентрированной решеткой Бравэ. Центрирующие трансляции гранецентрированной решетки (показаны на рисунке штриховыми стрелками) лежат в плоскостях **ab**, **bc** и **ac**. Проекция

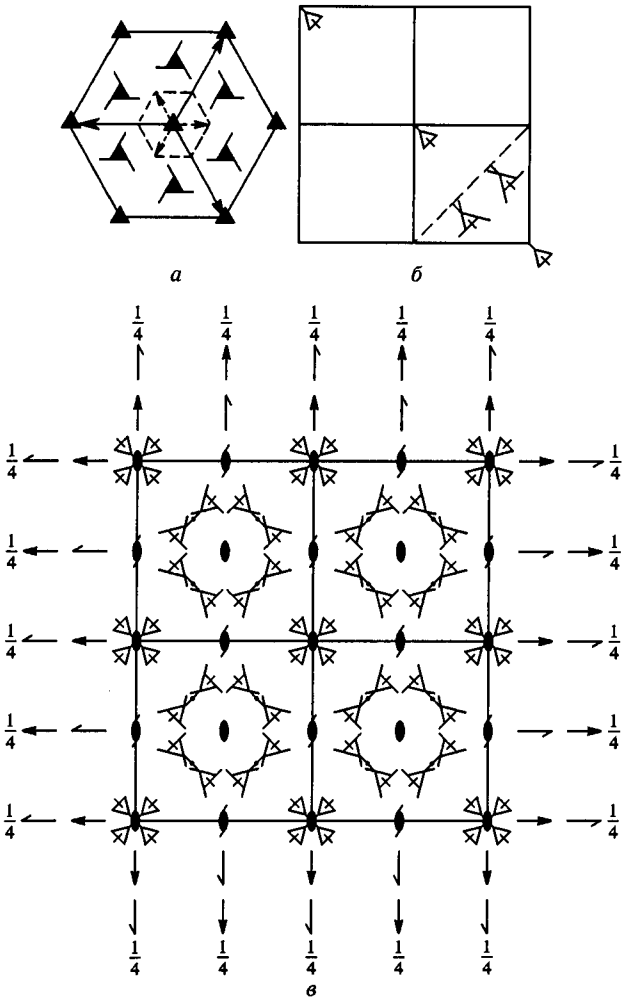


Рис. 4.65. «Малый» ромбоэдр как примитивная элементарная ячейка для гранецентрированных кубических групп (показан штриховыми линиями) в проекции на плоскость (111) ($а$); расположение поворотных и винтовых осей 3-го порядка на графиках кубических пространственных групп с гранецентрированной решеткой ($б$); график пространственной группы $F23$ ($в$)

примитивного ромбоэдра, построенного на этих трансляциях, показана на рисунке штриховыми линиями. Из рисунка видно, что расположение винтовых осей 3-го порядка, представляющих собой произведения поворотов вокруг оси $3(xyz)$ и дополнительных

трансляций, может быть получено так же, как и в случае примитивной решетки Бравэ с учетом того, что примитивный ромбоэдр имеет меньшие размеры. Точки выхода винтовых осей будут располагаться на диагонали малого квадрата, равного по площади 1/4 грани примитивной кубической ячейки (рис. 4.65*б*). График пространственной группы $F23$, на котором можно увидеть полный набор осей 3-го порядка для кубических групп с гранецентрированными решетками, приведен на рис. 4.65*в*.

Международные символы пространственных групп, на основе которых строятся символы пространственных групп, в общем случае содержат три позиции. Первая позиция характеризует «координатное» особое направление, вторая — особое направление, параллельное телесной диагонали элементарной ячейки, и третье — особые направления по диагоналям ее граней. Наличие осей 3-го порядка, расположенных параллельно телесным диагоналям граней элементарной ячейки, делает эквивалентными все три координатных особых направления. Это дает возможность выводить пространственные группы добавлением осей 3-го порядка, параллельных телесной диагонали элементарной ячейки, к тетрагональным и к ромбическим пространственным группам при условии, что все параметры элементарной ячейки при этом равны между собой. Такой процесс получения кубических пространственных групп обычно называется *кубизацией групп*.

Теперь мы можем провести обзор кубических пространственных групп и их графиков. Рассмотрим вначале пространственные группы, принадлежащие классу $T = 23$. Эти группы можно получить «кубизацией» групп класса $D_2 = 222$, т. е. добавлением к групповому множеству ромбических пространственных групп поворота вокруг диагональной оси 3-го порядка с последующим перемножением элементов до получения группового множества новой пространственной группы. Напомним, что «кубизировать» можно лишь те пространственные группы, которые имеют одинаковый набор элементов симметрии по координатным особым направлениям. Из групп класса 222 для этой цели пригодны лишь те пространственные группы, у которых все три оси 2-го порядка одинаковы (поворотные или винтовые) и могут быть инвариантны относительно оси 3-го порядка, которая преобразует их друг в друга.

Такой группой является, например, группа $P2_12_12_1$. Добавление оси 3-го порядка, расположенной по телесной диагонали элементарной ячейки, приводит к тому, что длины трансляций **a**, **b**, **c** становятся одинаковыми и группа $P2_12_12_1$ превращается в группу $P2_13$. Для других групп этого класса аналогично получаем: $P222 \Rightarrow P23$, $I222 \Rightarrow I23$, $I2_12_12_1 \Rightarrow I2_13$, $F222 \Rightarrow F23$.

Пространственные группы класса $T_h = m3$ получим «кубизацией» пространственных групп класса $D_{2h} = mmm$. Для этого пригодны группы, у которых все три плоскости симметрии

либо имеют символ mmm или nnn, либо скользящие плоскости со скользящими компонентами, преобразующимися друг в друга «кубизирующими» осями 3-го порядка.

Запишем следующую схему «кубизации» пространственных групп этого класса: $Pmmm \Rightarrow Pm\bar{3}$, $Pnnn \Rightarrow Pn\bar{3}$, $Pbca \Rightarrow Pa\bar{3}$, $Immm \Rightarrow Im\bar{3}$, $Ibca \Rightarrow Ia\bar{3}$, $Fmmm \Rightarrow Fm\bar{3}$, $Fddd \Rightarrow Fd\bar{3}$. В качестве примера приведем график пространственной группы $Pn\bar{3}$ (рис. 4.66).

Пространственные группы класса T_d можно получить «кубизацией» групп, принадлежащих классу D_{2d}. Схема этого может быть, например, такой: $P\bar{4}2m \Rightarrow P\bar{4}3m$, $P\bar{4}2n \Rightarrow P\bar{4}3n$, $I\bar{4}2m \Rightarrow I\bar{4}3m$, $I\bar{4}2d \Rightarrow I\bar{4}3d$.

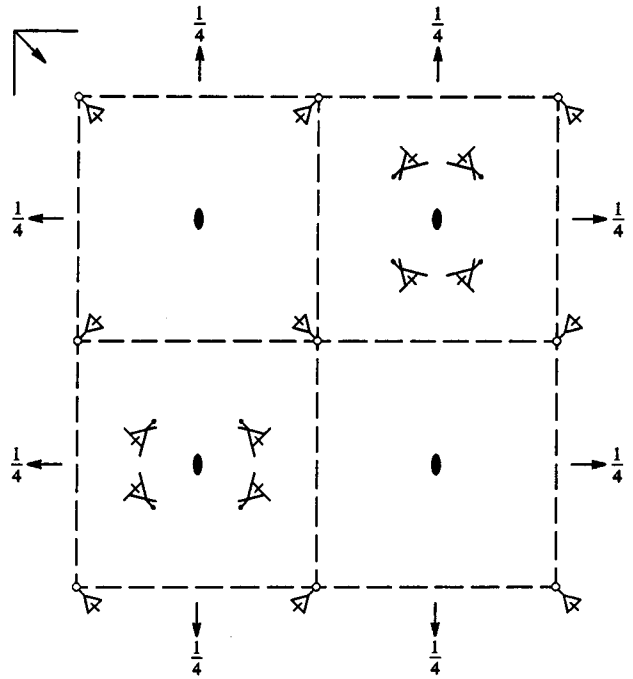


Рис. 4.66. График пространственной группы $Pn\bar{3}$:

Приведена часть графика, соответствующая четверти элементарной ячейки

Для получения кубических групп этого класса с гранецентрированной решеткой необходимо соответствующие тетрагональные группы с объемноцентрированной решеткой представить в новой системе координат с гранецентрированной решеткой и уже потом провести их «кубизацию»: $I\bar{4}2m \Rightarrow F\bar{4}m2 \Rightarrow F\bar{4}3m$, $I\bar{4}c2 \Rightarrow F\bar{4}2c \Rightarrow F\bar{4}3c$.

На рис. 4.67 приведен график пространственной группы $F\bar{4}3m$.

Кубические пространственные группы, содержащие повороты вокруг осей 4-го порядка, можно получить «кубизацией» соответствующих тетрагональных групп. При этом пространственные группы с гранецентрированной и объемноцентрированной решетками Бравэ можно получить кубизацией тетрагональных пространственных групп в I- и F-установках.

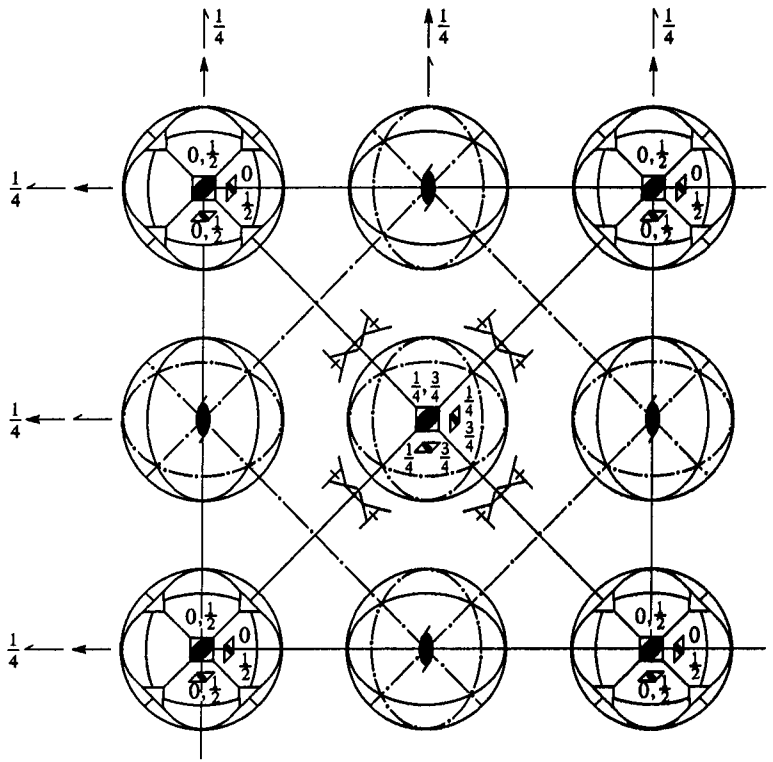


Рис. 4.67. График пространственной группы $F\bar{4}3m$

Приведена часть графика, соответствующая четверти элементарной ячейки

Пространственные группы класса $O = 432$ получаем «кубизацией» пространственных групп класса $D_4 = 422$ по следующей схеме: $P422 \Rightarrow P432$, $P4_222 \Rightarrow P4_232$, $P4_12_12 \Rightarrow P4_132$, $P4_32_12 \Rightarrow P4_332$, $I422 \Rightarrow I432$, $I4_122 \Rightarrow I4_132$. Пространственные группы с гранецентрированной решеткой получаются «кубизацией» тетрагональных групп в установке с гранецентрированной решеткой: $F422 \Rightarrow F432$, $F4_122 \Rightarrow F4_132$.

Кубические пространственные группы, принадлежащие классу $O_h = m3m$ аналогично получаются «кубизацией» тетрагональных групп класса $D_{4h} = \frac{4}{m}mm$. При этом на диагональной позиции из чередующихся плоскостей c и n в символе кубических групп обычно записывается плоскость n. Таким образом, для групп с примитивной решеткой Бравэ можно записать $P\frac{4}{m}mm \Rightarrow$ $\Rightarrow Pm3m$, $P\frac{4_2}{m}mc(n) \Rightarrow Pm3n$, $P\frac{4_2}{n}cm \Rightarrow Pn3m$, $P\frac{4}{n}nc(n) \Rightarrow$ $\Rightarrow Pn3n$. Для вывода кубических групп класса O_h с гранецентрированной и объемноцентрированной решетками Бравэ снова используем «кубизируемые» тетрагональные группы в объемноцентрированном и гранецентрированном аспекте. Таким образом, получаем еще шесть пространственных групп кубической сингонии: $Im3m$, $Fm3m$, $Fm3c$, $Fd3m$, $Ia3d$ и $Fd3c$.

Таблица 4.8. **Пространственные группы кубической сингонии**

Номер группы	Класс	Символ	Номер группы	Класс	Символ
195	T^1	$P23$	196	T^2	$F23$
197	T^3	$I23$	198	T^4	$P2_13$
199	T^5	$I2_13$	200	T_h^1	$Pm\bar{3}$
201	T_h^2	$Pn\bar{3}$	202	T_h^3	$Fm\bar{3}$
203	T_h^4	$Fd\bar{3}$	204	T_h^5	$Im\bar{3}$
205	T_h^6	$Pa\bar{3}$	206	T_h^7	$Ia\bar{3}$
207	O^1	$P432$	208	O^2	$P4_232$
209	O^3	$F432$	210	O^4	$F4_132$
211	O^5	$I432$	212	O^6	$P4_332$
213	O^7	$P4_132$	214	O^8	$I4_132$
215	T_d^1	$P\bar{4}3m$	216	T_d^2	$F\bar{4}3m$
217	T_d^3	$I\bar{4}3m$	218	T_d^4	$P\bar{4}3n$
219	T_d^5	$F\bar{4}3c$	220	T_d^6	$I\bar{4}3d$
221	O_h^1	$Pm3m$	222	O_h^2	$Pn3n$
223	O_h^3	$Pm3n$	224	O_h^4	$Pn3m$
225	O_h^5	$Fm3m$	226	O_h^6	$Fm3c$
227	O_h^7	$Fd3m$	228	O_h^8	$Fd3c$
229	O_h^9	$Im3m$	230	O_h^{10}	$Ia3d$

Список пространственных групп кубической сингонии приведен в табл. 4.8.

Глава 5
ОСНОВЫ КРИСТАЛЛОХИМИИ

5.1. Химические связи в кристаллах

Настоящая глава содержит описание атомных структур кристаллических веществ. Этот раздел кристаллографии обычно называют *кристаллохимией*.

Переходя от абстрактного кристаллического пространства к реальным кристаллам, мы должны учесть, что кристаллические вещества состоят из атомов, которые расположены по правильным системам точек пространственных групп симметрии.

Пространственные структуры кристаллов и других конденсированных сред возникают в результате взаимодействия между атомами. Различные механизмы межатомного и межмолекулярного взаимодействия, приводящие к образованию стабильных структур, называются химическими связями. В конце XIX века эмпирическая химия оперировала более чем двумя десятками разных типов химических связей. Лишь квантовая физика смогла сформулировать общие закономерности образования стабильных структур, состоящих из атомов.

В любой структуре, состоящей из атомов (молекуле, радикале, кристалле и т. д.), электроны образуют единую электронную подсистему, которая в квантовой механике описывается волновой функцией $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N)$, где N — количество электронов данной подсистемы. Волновая функция $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N)$ и полная энергия электронной подсистемы E_0 являются, соответственно, собственной функцией и собственным значением стационарного уравнения Шредингера

$$\hat{H}_0\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N) = E_0\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N). \qquad (5.1)$$

Дифференциальный оператор $\hat{H}_0$, действующий на волновую функцию, называется гамильтонианом. Для того чтобы решить уравнение Шредингера, необходимо задать оператор $\hat{H}_0$ в явном виде. Правила конструирования гамильтонианов для любых многоэлектронных систем разработаны квантовой механикой. Обычно в оператор $\hat{H}_0$ включается потенциальная энергия межядерного взаимодействия.

Получив в результате решения уравнения (5.1) волновую функцию $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N)$ в явном виде, можно рассчитать плотность вероятности распределения электронов в пространстве, т. е. *функцию электронной плотности кристалла* $\rho(\mathbf{r})$, где $\mathbf{r}$ — произвольная точка кристаллического пространства.

В процессе решения уравнения (5.1) также должна находиться энергия атомной структуры E_0, которая, кроме полной энергии электрон-электронного и электрон-ядерного электрического взаимодействия, содержит кулоновскую энергию межядерного отталкивания.

Числовое значение энергии E_0, в принципе, позволяет решить вопрос о стабильности данной структуры. Для этого следует сравнить величину E_0 с суммой электронных энергий изолированных атомов, составляющих эту кристаллическую структуру.

Отдельные атомы, входящие в состав исследуемой структуры, также являются многоэлектронными системами. Чтобы вычислить электронные энергии отдельных атомов E_n и соответствующие волновые функции ψ_n, составляются гамильтонианы $\hat{H}_n$ и решаются уравнения Шредингера для этих атомов.

Образование многоатомной структуры — кристалла или молекулы — можно представить как сближение отдельных атомов, составляющих эту структуру. Гамильтониан $\hat{H}_0$ всей системы атомов не сводится к простой сумме гамильтонианов $\hat{H}_n$ изолированных атомов. В оператор $\hat{H}_0$ входят также слагаемые потенциальной энергии межатомного взаимодействия, в первую очередь межэлектронного и межядерного отталкивания и кулоновского притяжения между электронами и ядрами. Как следствие, во-первых, полная электронная энергия атомной структуры E_0 не совпадает с суммой энергий E_n , а во-вторых, величина E_0 является функцией межатомных расстояний.

Различие величин E_0 и $\sum_n^K E_n$, где K — число атомов в молекуле или кристалле, определяется как электронным составом атомов, так и координатами атомов в данной структуре. Если окажется, что $E_0 < \sum_n^K E_n$, то значит межатомное взаимодействие понизило энергию системы атомов и данная структура является устойчивой. В этих случаях разность $\sum_n^K E_n - E_0$ положительна и называется *энергией связи* данной структуры. Энергия связи равна работе, которую необходимо совершить для разъединения кристалла на изолированные атомы. Если энергия связи заметно

больше тепловой, то структура будет устойчивой при данной температуре. В противном случае она быстро разрушится или не образуется вообще. Напомним, что средняя тепловая энергия равна $k_B T$, где k_B — постоянная Больцмана, а T — температура, выраженная в кельвинах. При комнатной температуре величина $k_B T$ равна примерно 0,025 эВ.

К сожалению, даже для молекул, состоящих из нескольких атомов, вид оператора $\hat{H}_0$ таков, что дифференциальное уравнение (5.1) решить аналитическими методами практически невозможно. Различные приближенные методы решения уравнения Шредингера требуют ввода дополнительных упрощающих условий и их физических обоснований.

Эффективным приближенным методом исследования многоэлектронных систем является метод самосогласованного поля. Этот метод был разработан Хартри и Фоком для многоэлектронных атомов и распространен Рутаном на молекулы. Основная идея метода заключается в том, что каждый электрон движется в электрическом поле неподвижных атомных ядер и некотором усредненном эффективном поле, создаваемом всеми остальными электронами. Функция эффективного поля полагается зависящей только от координат рассматриваемого электрона. Тогда полный гамильтониан $\hat{H}_0$ системы атомов представляется суммой одноэлектронных гамильтонианов $\hat{H}_i$ ($i = 1, \ldots, N$), а уравнение Шредингера (5.1) разбивается на N одноэлектронных уравнений.

Следовательно, стационарное состояние молекулы или кристалла приближенно описывается набором одноэлектронных квантовых состояний. Каждое одноэлектронное состояние характеризуется своей волновой функцией $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$, называемой *спин-орбиталью*, и соответствующей собственной энергией E_i. Волновая функция $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N)$ всей многоэлектронной системы представляется в виде линейной комбинации произведений функций $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$. Согласно принципу Паули, каждое одноэлектронное состояние может быть занято не более чем одним электроном.

В квантовой механике разработаны приближенные процедуры решения систем одноэлектронных уравнений, которые позволяют рассчитывать полную энергию E_0 и вычислять значения функции электронной плотности кристалла $\rho(\mathbf{r})$. Однако если для многих сравнительно простых многоатомных структур получаются удовлетворительные результаты, то с усложнением структуры математические трудности резко возрастают, что приводит к недопустимым погрешностям результатов или к практической невозможности расчетов.

По выше перечисленным причинам современная физика использует приближенное понятие *химической связи*. При этом все многообразие межатомных взаимодействий сводится к нескольким наиболее типичным химическим связям. Для каждого типа химической связи разрабатывается приближенная математическая модель, базирующаяся на разумных физических предположениях. Грубо говоря, в основе каждого типа лежит некоторый превалирующий физический механизм или процесс. Влияние прочих процессов полагается пренебрежимо малым или учитывается впоследствии в виде поправок. Для расчетов характерных параметров межатомной связи используется математический аппарат квантовой механики. Сопоставление результатов расчетов с экспериментальными данными позволяет совершенствовать разработанную модель.

Обычно принято различать ионную, ковалентную (с двумя разновидностями — гомеополярной и гетерополярной), металлическую, ван-дер-ваальсову и водородную химические связи.

Ионная связь. Механизм ионной связи базируется на специфических свойствах атомов химических элементов. Атомы активных (щелочных) металлов имеют сравнительно низкую энергию отрыва валентного электрона ($I_i \sim 4$–5 эВ). С другой стороны, атомы галогенов и элементов главной подгруппы VI группы (кислород, сера, ...) обладают заметной положительной энергией присоединения электрона (так называемой энергией сродства к электрону Г). Для галогенов величина Г превышает 3 эВ.

В результате межатомного взаимодействия (например, столкновения) атом щелочного металла может потерять электрон, а атом галогена присоединить. При этом образуются положительный ион металла и отрицательный ион галогена. Эти ионы имеют заполненные внешние s и p электронные оболочки и поэтому обладают повышенной устойчивостью. Из-за различия знаков ионы будут притягиваться друг к другу. Сближение ионов будет происходить до тех пор, пока перекрытие волновых функций внешних электронов не приведет к возникновению сил межэлектронного отталкивания, которые уравняют силу кулоновского притяжения. Равенство сил отталкивания и притяжения определяет среднее расстояния между ионами, которое называется равновесным.

Рассмотрим в качестве примера взаимодействие атомов Na и Cl. Для этих атомов величина $I_i = 5{,}1$ эВ и $I^- = 3{,}7$ эВ соответственно. Следовательно, на образование пары ионов Na^+ и Cl^- затрачивается $1{,}4$ эВ. Кулоновское притяжение сблизит ионы до равновесного расстояния R_0, равного $\approx 2{,}4$ Å. При этом значении межионного расстояния энергия кулоновского взаимодействия $-e^2/R_0$ составляет около -10 эВ. Понижение энергии системы за счет кулоновского взаимодействия перекрывает энергетические затраты на образование ионов. Следовательно, энергия пары ионов Na^+ и Cl^-, находящихся на равновесном расстоянии друг

от друга, ниже суммарной энергии нейтральных изолированных атомов, что обеспечивает стабильность связанной пары ионов Na^+ и Cl^-.

В кристалле, содержащем огромное количество упорядоченно расположенных ионов, расчет энергии является более сложной математической задачей. Но необходимым условием устойчивости кристаллической структуры является понижение энергии системы взаимодействующих ионов по отношению к системе изолированных атомов.

Характерные энергии ионных связей составляют несколько эВ. Межатомные равновесные расстояния существенно зависят от геометрии структуры и, в основном, изменяются в пределах 1–3 Å.

Ионный характер имеют также связи между атомами кислорода и щелочных или щелочноземельных металлов. При этом реализуется кулоновское притяжение между ионами, потерявшими или присоединившими несколько электронов. Количество теряемых (или приобретаемых) электронов определяется положительной (или отрицательной) валентностью атомов.

Ковалентная связь. Замечательным фактом является то, что простые вещества образуют устойчивые кристаллические структуры. Это значит, что одинаковые атомы тоже способны образовывать прочные химические связи. Этот тип связи, который невозможно объяснить притяжением разноименных ионов, получил название ковалентной. Теория ковалентной связи была разработана лишь с помощью квантовой механики. Ковалентная связь обеспечивает существование не только простых, но и многих сложных химических соединений и их кристаллов.

При описании многоэлектронных систем (атомов, молекул, кристаллов) часто используется понятие орбитали. *Орбиталью* называется пара одноэлектронных состояний, которые различаются только знаком квантового числа проекции спина. Эти состояния обычно вырождены по энергии (вырождение снимается только во внешних магнитных или электрических полях) и могут заселяться двумя электронами с противоположной ориентацией спинов.

Когда атомы сближаются, волновые функции валентных электронов перестраиваются таким образом, что могут охватывать несколько атомов. Возникают *молекулярные орбитали*, которые являются общими для нескольких атомов. Согласно квантовой механике, среди молекулярных орбиталей всегда имеются связующие, при заполнении которых валентными электронами в пространстве между атомами образуются максимумы функции электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$. Возникшие области повышенной электронной плотности связывают ионы кулоновскими силами. Потенциальная энергия системы атомов понижается, что обеспечивает

стабильность данной структуры. Чаще всего образуется электронная пара, общая для двух атомов, которая в среднем локализуется в межатомном пространстве. Энергия такой электронной пары заметно меньше энергии двух валентных электронов изолированных атомов. Таким образом, формируется *одинарная ковалентная связь*.

Во многих молекулах электронами заполняются несколько различных молекулярных орбиталей, связывающих пару атомов. Количество общих электронных пар в ковалентной связи (заполненных связующих молекулярных орбиталей) называется *кратностью связи*. С увеличением кратности связи растет ее прочность, т. е. энергия, которую необходимо затратить на разъединение атомов и удаление их друг от друга. Иногда на связующих молекулярных орбиталях размещается нечетное число электронов, тогда подобные связи называются «нецелочисленными».

Энергии ковалентных связей лежат в диапазоне 1–10 эВ. Межатомные расстояния имеют тот же порядок, что и ионных связей. Например, в кристалле кремния энергии связи равна 3,7 эВ, а $R_0 = 2{,}35$ Å. Если функция электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ заполненной молекулярной орбитали симметрична относительно средней точки межатомного промежутка, то подобная ковалентная связь называется гомеополярной. Если максимум электронной плотности сдвинут к одному из связанных атомов, то связь называется гетерополярной. Например, атомы в структуре алмаза объединены ковалентной связью, причем максимумы функции электронной плотности совпадают с центрами межатомных расстояний. В бинарных химических соединениях типа антимонида индия InAs, состоящих из атомов третьей и пятой главных групп таблицы Менделеева, максимум электронной плотности сдвигается к атомам пятой группы. В соединениях типа $A^{\mathrm{II}}B^{\mathrm{IV}}$ аналогичное смещение электронной плотности увеличивается. Следовательно, с увеличением полярности ковалентной связи она постепенно становится неотличимой от ионной, и строгой границы между ионной и гетерополярной ковалентной связью не существует.

Следует отметить, что в некоторых молекулах формируются связующие молекулярные орбитали, делокализованные по трем и более атомам. При заполнении электронами таких орбиталей возникают ковалентные связи, объединяющие вместе несколько атомов. Такое явление наблюдается, например, в бензольных кольцах.

Металлическая связь. Металлы, сплавы, интерметаллические соединения образуют кристаллы с особым видом химической связи, которую называют металлической. Особенность металлической связи заключается в том, что при объединении в кристаллическую структуру образуются специфические орбитали, делокализованные («размазанные») по всему объему кристалличе-

ского образца. Собственная энергия этих делокализованных орбиталей такова, что при переходе на них валентных электронов атомов энергия всей структуры понижается, что и обеспечивает стабильность и прочность металлических структур.

«Обобществленные» таким образом электроны называются электронами проводимости, так как именно они обеспечивают высокую электропроводность металлов. Плотность электронов проводимости примерно постоянна по всему металлическому образцу. Так как все атомы металлов отдают электроны на заполнение делокализованных орбиталей, можно сказать, что металл состоит из упорядоченно расположенных положительных ионов и электронов проводимости, свободно мигрирующих по всему металлу.

Для металлических связей характерны несколько большие межатомные (точнее, межионные) равновесные расстояния R_0 по сравнению с ковалентной и ионной связями. Прочность металлических структур обеспечивается большим количеством ближайших соседей N_1 у каждого атома. При $N_1 = 12$ величина R_0 лежит в интервале 2,6–2,9 эВ, при $N_1 = 8$ величины R_0 могут превышать 3 эВ.

Заметим, что эффект делокализации электронов размывает строгую границу между ковалентной и металлической связями.

Три перечисленных типа химической связи являются сильными. Кристаллические структуры с этими типами химической связи обладают устойчивостью в широком интервале температур.

Ван-дер-ваальсова связь. Эта разновидность химической связи возникает, в частности, между атомами инертных газов при низких температурах. Эти же взаимодействия обеспечивают устойчивость кристаллов, образованных органическими молекулами. Ван-дер-ваальсовы силы притяжения между электронейтральными частицами обусловливаются диполь-дипольным взаимодействием.

Если молекулы обладают постоянным дипольным моментом, то между ними возникает классическое диполь-дипольное притяжение. Силы притяжения ослабляются из-за теплового движения молекул, которое приводит к разориентации диполей. Если же молекулы (или атомы) не имеют исходного дипольного момента, то при сближении частиц в атомах будут индуцироваться мгновенные диполи, взаимодействие которых также приведет к образованию ван-дер-ваальсовых связи.

Энергия ван-дер-ваальсовых связей в среднем на порядок ниже, чем энергия сильных химических связей. Характерные равновесные расстояния R_0 ван-дер-ваальсовой связи превышают соответствующие величины для сильных химических связей и, в среднем, равняются 3,5–4 Å. Например, в кристалле аргона $R_0 = 3{,}75$ Å, а энергия связи составляет около 0,1 эВ.

Водородная связь. Специфическая разновидность химической связи — водородная — возникает, если при образовании ковалентной связи единственный электрон атома водорода переходит на связующую молекулярную орбиталь. При этом ядро атома водорода (протон) может притягиваться к электронным оболочкам других атомов. Рентгенографические и нейтронографические исследования показали, что протон атома водорода весьма слабо экранирован электронами молекулярной орбитали и образует устойчивую связь, чаще всего с атомами седьмой и шестой групп таблицы Менделеева. В частности, благодаря водородным связям, молекулы воды H_2O, атомы внутри которой объединены ковалентной связью, образуют гексагональную структуру льда.

Длина ковалентной связи равна 1,01 Å, а длина водородной связи (равновесное расстояние между протоном и ядром атома кислорода соседней молекулы) равняется 1,75 Å.

Водородные связи стабилизируют форму длинных органических молекул белков, нуклеиновых кислот, в том числе двойную спираль ДНК.

Энергии водородных связей выше, чем ван-дер-ваальсовых, и могут варьироваться в пределах 0,1–0,5 эВ. Равновесные расстояния R_0 водородных связей превышают величины R_0 для сильных связей.

Подводя итог краткому обзору основных типов химических связей, отметим, что ионная, металлическая и ван-дер-ваальсова связи не отличаются направленностью. Это значит, электронная плотность в окрестности связанных атомов приблизительно сохраняет сферическую симметрию. Напротив, ковалентная и водородная связи относятся к направленным. Электронная плотность имеет явный максимум вдоль линии, соединяющей центры взаимодействующих атомов.

Тип химической связи между атомами во многом определяет атомную структуру кристаллов.

5.2. Системы кристаллохимических радиусов

Современная физика часто оперирует такими понятиями, как радиус атома, расстояние между атомами, длина химической связи и т. п. Прямое экспериментальное измерение атомных радиусов в настоящее время сопряжено со значительными трудностями. Однако дифракционные методы исследования структуры твердых тел позволяют с достаточно высокой точностью получать межатомные расстояния в кристаллах. В связи с этим необходимо уточнить физический смысл понятий «радиус атома» и «расстояние между атомами».

Атом не представляет собой классическую корпускулу со строго определенным радиусом. Он состоит из компактного массивного

ядра и движущихся вокруг электронов. Ядро имеет массу, составляющую более 99,9 % всего атома, но относительно малый размер. Эксперименты по рассеянию ускоренных элементарных частиц на атомных ядрах позволили установить, что радиусы ядер всех стабильных атомов лежат в интервале 10^{-13}–10^{-12} см. Исследования столкновений потоков атомов в газовой среде показали, что электроны атома занимают в пространстве область размером порядка 10^{-8} см (т. е. порядка одного ангстрема). Для более корректного определения радиуса атома следует принять во внимание, что электроны в атоме не являются классическими материальными точками и их движение невозможно описать непрерывной классической траекторией. Поведение электрона в атоме определяется комплексными волновыми функциями, которые удовлетворяют уравнению (5.1). Эти функции, в принципе, позволяют получить пространственное распределение электрона, точнее, функцию электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ — плотность вероятности нахождения электрона в любой точке пространства (см. § 5.1). При удалении от атомного ядра на расстояние порядка нескольких ангстрем функция $\rho(\mathbf{r})$ убывает экспоненциально или еще более быстро. Поэтому радиус изолированного атома, строго говоря, понятие условное. Только заранее обговорив, каким малым значением функции $\rho(\mathbf{r})$ мы будем пренебрегать, мы сможем вычислить конкретное значение радиуса атома. Таким образом, радиусы изолированных атомов возможно рассчитать методами квантовой механики.

Для определения радиуса взаимодействующих атомов, находящихся в какой-либо конденсированной структуре, следует вначале однозначно сформулировать понятие межатомного расстояния. Расстояние между атомами целесообразно определить как среднее расстояние между центрами атомов. Центром атома является не просто математическая точка, а месторасположение атомного ядра.

При любой температуре атомы совершают тепловые колебания. Средняя частота этих колебаний весьма высока ($\sim 10^{14}\ \text{с}^{-1}$), поэтому для геометрического описания структур используются размеры, усредненные по тепловых колебаниям. Межатомное расстояние, измеряемое в экспериментах (рентгеноструктурные исследования, электронная микроскопия, атомная сканирующая микроскопия и т. п.) представляет собой именно усредненное расстояние между центрами атомов.

Величина среднего расстояния между атомами определяется межатомным взаимодействием, т. е. типом химической связи. Любое взаимодействие между двумя атомами можно удовлетворительно описать с помощью функции потенциальной энергии $U(r)$, где r — межатомное расстояние. Для изображения графика функции $U(r)$ обычно начало координат совмещается с центром одного атома, а ось Or направляется через центр другого. Аддитивную

постоянную потенциальной энергии удобно выбирать из условия $U(r \to \infty) \to 0$. Это значит, что за начало отсчета энергии выбрана суммарная энергия изолированных атомов (рис. 5.1).

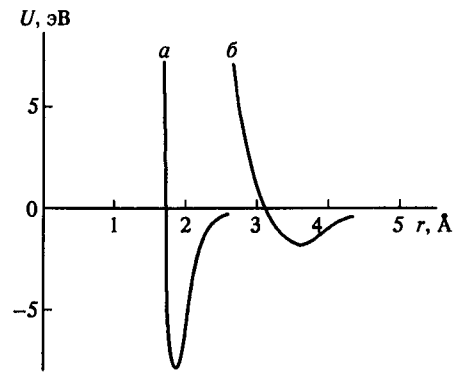


Рис. 5.1. Схематическая зависимость энергии взаимодействия двух атомов от межатомного расстояния:

а — сильная связь (ионная, ковалентная, металлическая); *б* — слабая связь (ван-дер-ваальсова, водородная)

Функции $U(r)$ для пар атомов различных химических элементов обладают индивидуальными особенностями, но все они имеют общие характерные свойства. Если между атомами существует устойчивая химическая связь, то кривая $U(r)$ имеет минимум в отрицательной области значений. Точка минимума $r = r_0$ дает равновесное положение второго атома. Таким образом, величина r_0 будет средним межатомным расстоянием d или длиной химической связи (рис. 5.1). При $r \to 0$ каждая функция $U(r)$ неограниченно возрастает. Это означает, что независимо от механизма межатомного взаимодействия (типа химической связи) при сближении атомов возникают силы отталкивания, которые очень резко возрастают при сближении атомов. Расстояние, на котором силы отталкивания становятся преобладающими, определяется перекрыванием волновых функций внешних электронов взаимодействующих атомов.

Когда атом вступает во взаимодействие с другими, т. е. образует химическую связь, то волновые функции его внешних (валентных) электронов претерпевают значительную перестройку. Размер взаимодействующего атома по сравнению с радиусом изолированного может заметно меняется. Экспериментальные исследования структур кристаллов показали, что расстояние $d(A, B)$ между атомами A и B мало зависит от конкретной структуры и, следовательно, приближенно может служить характеристикой пары атомов данных химических элементов. Сопоставление ре-

зультатов измерения межатомных расстояний для парных комбинаций атомов разных химических элементов позволяет (в некотором приближении) приписать взаимодействующим атомам определенные эффективные радиусы так, чтобы выполнялось следующее равенство:

$$d(A, B) = R_A + R_B. \tag{5.2}$$

Иначе говоря, межатомное расстояние равно сумме радиусов соседних атомов.

Определенные таким образом радиусы называются кристаллохимическими. С удовлетворительной точностью они обладают свойством аддитивности, т. е. будучи однажды вычисленными, они наблюдаются в новых открываемых или синтезированных кристаллических структурах. Однако величины кристаллохимических радиусов сильно зависят от типа химической связи. Поэтому существует несколько наборов эффективных размеров взаимодействующих атомов, которые сводятся в так называемую *систему кристаллохимических радиусов*. Подчеркнем еще раз некоторую условность понятия радиуса атома для соединений с ковалентными связями, которые являются резко направленными.

Развитием представлений о кристаллохимических радиусах занимались многие кристаллографы и геохимики, начиная с В.Л. Брегга, который дал первую систему кристаллохимических радиусов в 1920 г. Значительный вклад в уточнение и развитие системы радиусов был сделан В. Гольдшмидтом, Г. Б. Бокием, Н. В. Беловым и другими исследователями, составившими различные системы кристаллохимических радиусов. Усовершенствование этих систем продолжается и в наши дни.

Измерения межатомных расстояний $d(AA)$ в структурах простых веществ позволяет определить так называемые *атомные радиусы* элементов как половины кратчайших расстояний $d(AA)$:

$$r_{\text{ат}} = \frac{d(AA)}{2}. \tag{5.3}$$

Система атомных радиусов представлена в табл. 5.1.

Во всех периодах таблицы Менделеева наблюдается сходная зависимость атомного радиуса от химического номера элемента. Максимальные значения имеют $r_{\text{ат}}$ у щелочных металлов. С увеличением числа внешних электронов атомный радиус уменьшается, но в конце периода, особенно у инертных газов, вновь возрастает. Рост атомного радиуса с номером периода также имеет место, однако для большинства подгрупп периодической таблицы он не столь ярко выражен. Это означает, что величина $r_{\text{ат}}$ определяется в большей степени строением внешней электронной оболочки, чем полным числом электронов в атоме.

Таблица 5.1. **Атомные радиусы (в ангстремах) химических элементов**

Период	Подгруппа									
	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa		
2	Li 1,55	Be 1,13								
3	Na 1,89	Mg 1,60								
4	K 2,36	Ca 1,97	Sc 1,64	Ti 1,46	V 1,34	Cr 1,27	Mn 1,30	Fe 1,26	Co 1,25	Ni 1,24
5	Rb 2,48	Sr 2,15	Y 1,81	Zr 1,60	Nb 1,45	Mo 1,39	Tc 1,36	Ru 1,34	Rh 1,34	Pd 1,37
6	Cs 2,68	Ba 2,21	La 1,87	Hf 1,59	Ta 1,46	W 1,40	Re 1,37	Os 1,35	Ir 1,35	Pt 1,38
7	Fr 2,80	Ra 2,35	Ac 2,03							

Период	Подгруппа							
	Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb
1							H 0,46	He 1,22
2			B 0,91	C 0,77	N 0,71			Ne 1,60
3			Al 1,43	Si 1,34	P 1,30			Ar 1,92
4	Cu 1,28	Zn 1,39	Ga 1,39	Ge 1,39	As 1,48	Se 1,60		Kr 1,98
5	Ag 1,44	Cd 1,56	In 1,66	Sn 1,58	Sb 1,61	Te 1,7		Xe 2,18
6	Au 1,44	Hg 1,60	Tl 1,71	Pb 1,75	Bi 1,82			

Лантаниды и актиниды

Ce 1,83	Pr 1,82	Nd 1,82		Sm 1,81	Eu 2,02	Gd 1,79
Tb 1,77	Dy 1,77	Ho 1,76	Er 1,75	Tu 1,74	Yb 1,93	Lu 1,74
Th 1,80	Pa 1,62	U 1,53	Np 1,50	Pu 1,62		

Если простое число является металлом, то атомный радиус, определенный согласно (5.3), соответствует металлической связи, которая не обладает направленностью. Следовательно, такие атомные радиусы можно условно называть «металлическими». Если же атомы простого вещества связаны ковалентными связями, то атомные радиусы, рассчитанные по формуле (5.3), будем называть «ковалентными». Экспериментальные исследования показывают, что существует некоторое различие между «ковалентными» и «металлическими» радиусами одного и того же химического элемента. Например, атомный радиус (5.3) для серого олова (α-Sn), в котором атомы связаны ковалентными связями, равен 1,4 Å. С другой стороны, межатомное расстояние в белом олове (β-Sn) равно 3,03 Å. Следовательно, «металлический» радиус атома олова несколько превышает «ковалентный».

Таблица 5.2. **Ковалентные тетраэдрические радиусы (в ангстремах)**

	Be 1,07	B 0,89	C 0,77	N 0,70	O 0,66
	Mg 1,46	Al 1,26	Si 1,17	P 1,10	S 1,04
Cu 1,35	Zn 1,31	Ca 1,26	Ge 1,22	As 1,18	Se 1,14
Ag 1,53	Cd 1,48	In 1,44	Sn 1,40	Sb 1,36	Te 1,32
Au 1,50	Hg 1,48	Tl 1,47	Pb 1,46	Bi 1,46	
	Mn 1,38				

Ковалентные октаэдрические радиусы (в ангстремах)

			C 0,97	N 0,95	O 0,9
	Mg 1,42	Al 1,41	Si 1,37	P 1,35	S 1,30
Cu 1,25	Zn 1,27	Ca 1,35	Ge 1,43	As 1,43	Se 1,40
Ag 1,43	Cd 1,45	In 1,53	Sn 1,60	Sb 1,60	Te 1,56
Au 1,40	Hg 1,45	Tl 1,73	Pb 1,67	Bi 1,65	
	Mn 1,31				

Ковалентные связи являются направленными, поэтому межатомные расстояния в кристаллах химических соединений заметно зависят от координационного числа — количества ближайших соседей у каждого атома в данной структуре. Кристаллохимические ковалентные радиусы для тетраэдрической (координационное число 4) и октаэдрической (координационное число 6) координаций приведены в табл. 5.2. Ковалентные радиусы сильно зависят также от кратности связи. Например, для атомов углерода, азота, кислорода и серы сокращение ковалентного радиуса по сравнению с одинарной связью составляет для двойных связей 12–14 %, для тройных — 20–22 %. Для «нецелочисленных» связей (см. § 5.1) ковалентные радиусы принимают промежуточные значения.

Подчеркнем еще раз некоторую условность понятия радиуса атома для соединений с ковалентными связями, которые имеют явно выраженную направленность.

Для структур с ионной химической связью используют систему кристаллохимических ионных радиусов, также обладающих свойством аддитивности. В случае ионной связи формируются связующие молекулярные орбитали, заселенные валентными электронами катиона и аниона. Максимум электронной плотности этой орбитали приблизительно совпадает с максимумом электронной плотности атомной орбитали валентных электронов аниона. При этом образуется минимум электронной плотности между максимумом электронной плотности связующей молекулярной орбитали и максимумом ближайшей к ней внутренней орбитали катиона. В качестве границы между катионом и анионом берется центральная точка этого минимума. На данном принципе после анализа тысяч ионных соединений удалось составить современную систему кристаллохимических *ионных радиусов*, которая хорошо удовлетворяет требованию аддитивности. Величина ионного радиуса зависит от координационного числа (к. ч.). Часть системы ионных радиусов приведена в табл. 5.3.

Общей тенденцией является возрастание ионного радиуса с ростом координационного числа. Для фиксированного координационного числа наблюдается тенденция уменьшения радиуса катиона при смещении от начала к концу периода таблицы Менделеева. Радиусы анионов значительно превышают радиусы катионов. Особенно это заметно для элементов, которые участвуют в ионных связях как в виде катиона, так и в виде аниона (см., например, радиусы атомов галогенов). Для атомов химических элементов с переменной валентностью характерно уменьшение ионного радиуса с ростом заряда катиона.

В кристаллах инертных газов и многих органических соединений частицы (атомы или молекулы) объединены слабыми ван-дер-ваальсовыми связями. Анализ множества таких структур

Таблица 5.3. **Ионные радиусы (в ангстремах) некоторых химических элементов для разных координатных чисел**

Ион	к.ч.	r_i	Ион	к.ч.	r_i
Ag^+	4	1,14	Mg^{2+}	4	0,71
	6	1,29		6	0,86
	8	1,42		8	1,03
Al^{3+}	4	0,53	N^{3-}	4	1,32
	6	0,67	N^{3+}	6	0,30
B^{3+}	4	0,25	N^{5+}	6	0,27
	6	0,41	Na^+	4	1,13
Br^-	6	1,82		6	1,16
C^{4+}	4	0,29		8	1,32
	6	0,30		12	1,53
Ca^{2+}	6	1,14	O^{2-}	2	1,21
	8	1,26		4	1,24
	12	1,48		6	1,26
Cl^-	6	1,67		8	1,28
Cl^{7+}	4	0,22	P^{3+}	6	0,58
	6	0,41	P^{5+}	6	0,52
Cu^+	4	0,74	S^{2-}	6	1,70
	6	0,91	S^{4+}	6	0,51
Cu^{2+}	4	0,71	S^{6+}	6	0,43
	6	0,87	Se^{2-}	6	1,84
F^-	4	1,17	Se^{4+}	6	0,64
	6	1,19	Si^{4+}	4	0,40
F^{7+}	6	0,22		6	0,54
I^-	6	2,06	Sn^{4+}	4	0,69
I^{7+}	6	0,67		6	0,83
K^+	4	1,51		8	0,95
	6	1,52	Te^{4+}	4	0,80
	8	1,65		6	1,11
	12	1,78	Ti^{2+}	6	1,00
La^{3+}	6	1,17	Xe^{8+}	4	0,54
	8	1,3		6	0,62

позволил построить единую систему аддитивных кристаллохимических радиусов, которые были названы *молекулярными* (*или ван-дер-ваальсовыми*). Пологий вид потенциальной энергии для слабой химической связи (см. рис. 5.1) обусловливает возможные отклонения от аддитивности на величины порядка 0,1–0,2 Å. Молекулярные кристаллохимические радиусы приведены в табл. 5.4.

Таблица 5.4. **Молекулярные (ван-дер-ваальсовы) радиусы атомов (в ангстремах)**

Период	Подгруппа				
	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb
1				H 1,17	He 1,40
2	C 1,70	N 1,58	O 1,52	F 1,47	Ne 1,54
3	Si 2,10	P 1,80	S 1,80	Cl 1,78	Ar 1,88
4		As 1,85	Se 1,90	Br 1,85	Kr 2,02
4			Te 2,06	I 1,96	Xe 2,16

Из табл. 5.4 следует, что, в соответствии с изложенным в § 5.1, молекулярные радиусы значительно превышают ковалентные.

5.3. Принцип плотнейшей упаковки. Одномерная и двумерная упаковки одинаковых шаров

Основной вклад в свободную энергию кристалла дает потенциальная энергия взаимодействия атомов, которая обычно называется энергией кристаллической решетки. Для атомов, образующих вещество в конденсированном состоянии, минимум потенциальной энергии достигается при их сближении на равновесные межатомные расстояния, характерные для данной пары атомов и для типа связи между ними. Эти расстояния можно выразить через соответствующие радиусы атомов.

Рассмотрим кристаллы, в которых атомы образуют ненаправленные химические связи. Если мы пренебрегаем тепловыми колебаниями атомов, то для описания таких кристаллов можно использовать модель *твердых шаров*. Основанием для этого приближения являются характерные особенности вида функции потенциальной энергии взаимодействия атомов. Во-первых, кривая $U(r)$ имеет явно выраженный минимум, который соответствует среднему межатомному расстоянию. Во-вторых, при уменьшении межатомного расстояния функция резко и, в принципе, неограниченно возрастает. По этим причинам эффективным приближением кристаллической структуры является замена атомов несжимаемыми шарами, которые касаются друг друга и притягиваются друг к другу. Для кристаллов, образованных, например, атомами благородных газов, радиус таких шаров равен половине равновесного расстояния между ближайшими атомами. Если в кристалле

имеются атомы разных сортов, то каждому сорту атомов может быть сопоставлен твердый шар определенного радиуса в соответствии с типом химической связи, которую эти атомы образуют. Такими радиусами могут быть введенные в предыдущем параграфе ионные, ван-дер-ваальсовы и др. радиусы.

Касание твердых шаров соответствует такому расположению взаимодействующих атомов, которое обеспечивает минимум потенциальной энергии. Следовательно, с наибольшей вероятностью стабильные кристаллические структуры образуются, если каждый атом будет взаимодействовать с наибольшим числом соседних, или, иначе говоря, каждый твердый шар будет касаться наибольшего количества соседних твердых шаров. Таким образом, принцип наименьшей потенциальной энергии взаимодействия атомов может быть в удовлетворительном приближении переформулирован в *принцип максимальности числа касаний твердых шаров*, описывающих атомы. При этом отношение объема шаров ко всему объему кристаллического пространства, так называемый *коэффициент заполнения*, будет максимальным. Упаковки твердых шаров с максимально возможным коэффициентом заполнения называются *плотнейшими упаковками*. Число касаний шара с соседними называется *координационным числом* данного шара (атома).

Таким образом, при описании кристаллических структур с ненаправленными связями атомы полагают шарами с некоторыми характерными радиусами, которые располагаются так, чтобы коэффициент заполнения пространства был максимальным. Такой подход к описанию кристаллических структур называется *принципом плотнейшей упаковки*.

Подчеркнем, что принцип плотнейшей упаковки является лишь геометрическим принципом и его недостаточно для полного описания атомных структур кристаллов. Однако подход к описанию структур и связанная с ним терминология оказались настолько эффективными, что он широко применяется к описанию и систематике не только кристаллических структур, состоящих из атомов с ненаправленными химическими связями, но и в более общих случаях.

Рассмотрим плотнейшие упаковки одинаковых твердых шаров. Одномерная плотнейшая упаковка представляет собой линейную периодическую цепочку шаров с периодом, равным диаметру шара. При этом координационное число шара равно двум.

Двумерная плотнейшая упаковка шаров может быть выложена единственным способом (рис. 5.2).

Из рис. 5.2 видно, что эта упаковка представляет собой двумерную периодическую структуру с гексагональной симметрией. Каждый шар касается шести соседних, т. е. имеет координационное число, равное шести. Плоская элементарная ячейка представляет собой ромб со стороной, равной диаметру шара. Между шарами

в слое образуются пустоты, каждая из которых образована тремя соседними взаимно касающимися шарами. Описанную упаковку твердых шаров на плоскости будем называть *плотноупакованным слоем*.

Характеристикой любой упаковки является ее плотность заполнения пространства — предел отношения заполненного объема ко всему выделенному объему при стремлении последнего к бесконечности. Если рассмотреть упаковку жестких кругов на плоскости, то плотность заполнения двумерного пространства равна $\pi/(2\sqrt{3})$, т. е. приблизительно $0,907$. Ясно, что в двумерном пространстве твердые шары необходимо заменить жесткими кругами.

Запишем группу симметрии двумерной плотнейшей упаковки одинаковых шаров. Из рис. 5.2 видно, что через центр каждого шара проходит ось симметрии 6-го порядка, через центр каждой пустоты — ось 3-го порядка, а через центры соседних шаров —

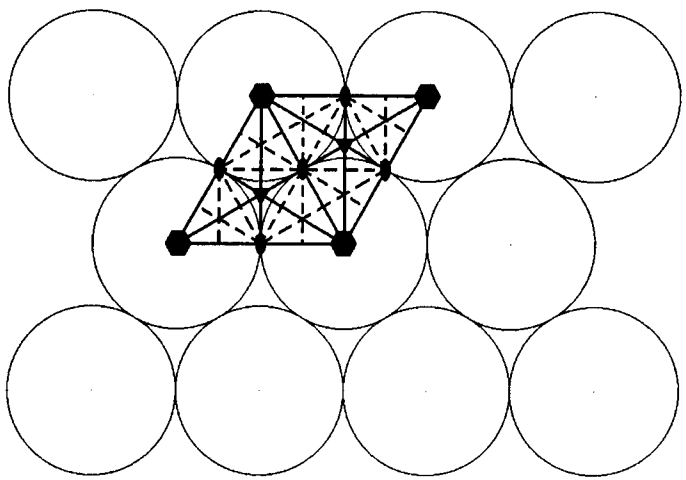


Рис. 5.2. Плотнейшая упаковка шаров на плоскости и график ее группы симметрии

зеркальные плоскости симметрии. Приняв наряду с трансляциями эти операции симметрии за генераторы, нетрудно убедиться, что симметрия плотнейшей упаковки одинаковых твердых шаров на плоскости характеризуется двумерной группой, которую обозначим символом $p6mm$. График этой группы симметрии изображен на рис. 5.2 на фоне шаров двумерной плотнейшей упаковки.

Нетрудно вычислить, что в одном слое на двумерную элементарную ячейку приходится один шар. Действительно, элементарный ромб образован четырьмя шарами, но каждый шар принадле-

жит четырем ячейкам. Из рис. 5.2 также видно, что в элементарной ячейке содержится две трансляционно-неэквивалентные пустоты.

5.4. Двухслойная и трехслойная упаковки одинаковых шаров в пространстве

Плотнейшие упаковки в трехмерном пространстве могут быть получены из описанных в предыдущем параграфе плотноупакованных слоев, если их накладывать друг на друга таким образом, чтобы шары вышележащего слоя попадали в треугольные впадины (пустоты) нижележащего слоя. Очевидно, что при этом мы имеем максимальное число касаний шаров со своими соседями, т. е. будет соблюдаться принцип плотнейшей упаковки.

Для дальнейшего анализа введем обозначения слоев твердых шаров в плотнейших упаковках. Первый плотноупакованный слой обозначим буквой A. Второй слой (обозначим его буквой B) покрывает первый таким образом, что каждый шар второго слоя будет находиться над пустотами первого. Поскольку число шаров в слое вдвое меньше числа пустот, закрытой сверху окажется лишь половина пустот первого слоя.

Для следующего (третьего) слоя возможны два варианта. Шары могут повторить слой A, и тогда незакрытые пустоты первого и второго слоя окажутся под незакрытыми пустотами третьего слоя. В другом случае третий слой (обозначенный в этом случае C) расположится над пустотами первого слоя, т. е. не повторит первый слой.

Подобная альтернатива возникает при упаковке каждого последующего слоя. Это дает нам возможность обозначать упаковки последовательностью букв в соответствии с теми правилами, по которым располагаются слои в каждой конкретной упаковке. В последовательности не могут стоять рядом две одинаковые буквы, что означало бы наложение шара на один шар. При этом шар верхнего слоя касался бы только одного шара в нижнем плотноупакованном слое, тогда как при наложении слоев, обозначаемых разными буквами, число касаний возрастает до трех.

Рассмотрим две упаковки, характеризующиеся последовательностью букв

$$\ldots\ ABABAB\ldots \text{ и } \ldots\ ABCABCABC\ldots$$

В первой упаковке период повторяемости (трансляция) в направлении, перпендикулярном плотноупакованным слоям, составляет два слоя, во второй — три слоя. Иногда периоды повторяемости в символах отмечают вертикальными чертами, т. е. символы рассматриваемых упаковок могут быть записаны как

$$\ldots\ AB|AB|AB\ldots \text{ и } \ldots\ ABC|ABC|ABC.$$

Данные упаковки, называемые соответственно двухслойной и трехслойной, мы рассмотрим в первую очередь. Заметим, что символы двухслойной и трехслойной упаковок могут быть записаны в следующих эквивалентных формах:

$$\begin{array}{ll} \ldots|AB|AB|AB|\ldots & \ldots|ABC|ABC|ABC|\ldots \\ \ldots|AC|AC|AC|\ldots & \ldots|ACB|ACB|ACB|\ldots \\ \ldots|BC|BC|BC|\ldots & \end{array}$$

На рис. 5.3 схематически показано взаимное расположение двух слоев двухслойной плотнейшей упаковки. Следующий, не

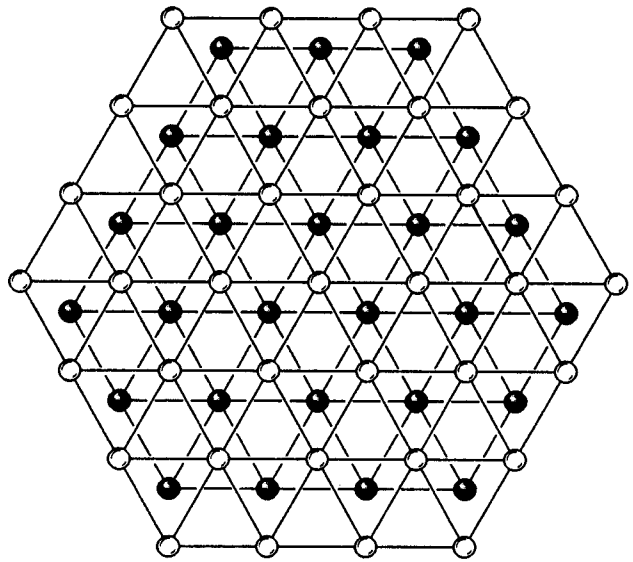
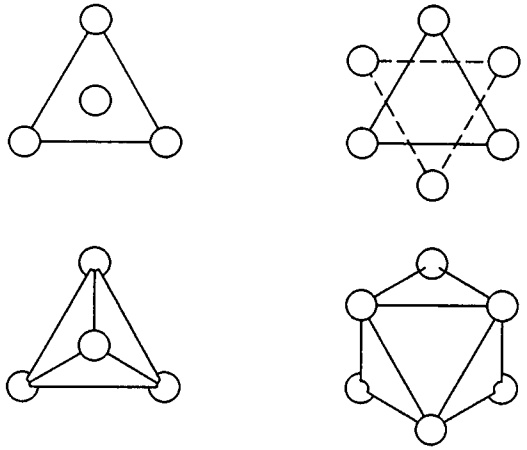


Рис. 5.3. Схема расположения шаров в двухслойной плотнейшей упаковке:
Шары слоя A обозначены белым цветом, шары слоя B — черным

показанный на рисунке, третий слой полностью повторяет слой A, обозначенный белыми шариками, и т. д.

Найдем вид пустот, которые характерны для трехмерных плотнейших упаковок. Непосредственно из рис. 5.3 видно, что они возникают, когда рассмотренные ранее треугольные пустоты одного плотноупакованного слоя закрываются сверху другим плотноупакованным слоем. При этом возникают два типа пустот. На рис. 5.4 показаны фрагменты двухслойной упаковки, которые образуют пустоты в плотнейших упаковках. Будем считать центры шаров, ограничивающих пустоты, вершинами многогранника. Тогда в

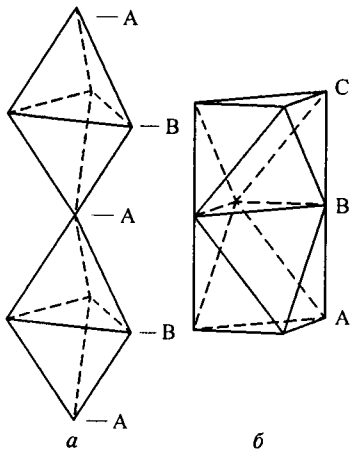


а *б*

Рис. 5.4. Тетраэдрические (*а*) и октаэдрические (*б*) пустоты в плотнейших упаковках:

Одна грань тетраэдра и две грани октаэдра параллельны плотноупакованным слоям

одном случае образуется тетраэдр (рис. 5.4*а*), а в другом — октаэдр (рис. 5.4*б*). Тетраэдрические пустоты образуются, когда шар следующего слоя размещается в «ямке», образованной тремя ша-



а

б

Рис. 5.5. Взаимное расположение тетраэдрических (*а*) и октаэдрических (*б*) пустот в двухслойной плотнейшей упаковке в направлении, перпендикулярном плотноупакованным слоям:

Тетраэдры имеют общие вершины или общие грани, октаэдры — общие грани. Буквами *A* и *B* обозначены плотноупакованные слои, которым принадлежат центры шаров — вершины тетраэдров и октаэдров

рами предыдущего слоя. Октаэдрические пустоты формируются из «ямок», которые не заполняются шарами следующего слоя.

Из рис. 5.3 также видно взаимное расположение тетраэдрических и октаэдрических пустот в двухслойной плотнейшей упаковке. В направлении, перпендикулярном плотноупакованным слоям, соседние тетраэдрические пустоты или имеют общее основание, или общую вершину. Соседние октаэдрические пустоты в этом направлении имеют в двухслойной упаковке общие грани (рис. 5.5).

Следовательно, в двухслойной упаковке тетраэдрические пустоты располагаются над тетраэдрическими, октаэдрические пустоты — над октаэдрическими. Такое взаимное расположение октаэдрических пустот приводит к тому, что в двухслойной плотнейшей упаковке имеются сплошные каналы из октаэдрических пустот, тянущиеся в направлении, перпендикулярном плотноупакованным слоям.

Рассмотрим теперь трехслойную плотнейшую упаковку одинаковых шаров (рис. 5.6). Из рисунка видно, что в трехслойной

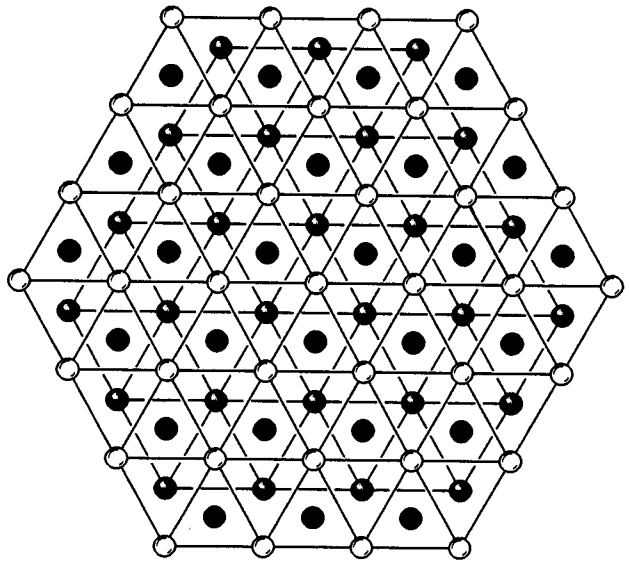


Рис. 5.6. Схема расположения шаров в трехслойной плотнейшей упаковке:

○ — шары слоя *A*, ◕ — шары слоя *B*, ● — шары слоя *C*

упаковке, как и в двухслойной, имеются лишь тетраэдрические и октаэдрические пустоты, причем их взаимное расположение отличается от расположения в двухслойной упаковке. Можно заметить, что шары слоя *C* (черные шарики), укладываясь на слой *B*, образуют тетраэдрические пустоты, которые располагаются точно над октаэдрическими пустотами, образованными слоями *A* и *B*.

Следовательно, пустоты в трехслойной упаковке располагаются таким образом, что грани октаэдрических пустот совпадают с гранями тетраэдрических пустот, т. е. тетраэдры расположены над октаэдрами (рис. 5.7).

Найдем число октаэдрических и тетраэдрических пустот, приходящихся на один шар. В плотноупакованном слое каждый шар окружен шестью треугольными пустотами (см. рис. 5.2). При наложении следующего слоя три из них будут закрыты и образуют тетраэдрические пустоты. В тех местах, где остаются неперекрытые треугольные пустоты, образуются октаэдрические пустоты. Такая же картина получается, если наложить слой снизу. Кроме того, рассматриваемый шар сам ограничивает треугольные пустоты в двух смежных слоях — в верхнем и нижнем по отношению к рассматриваемому слою. Таким образом, в пространственной плотнейшей упаковке центральный шар принимает участие в образовании шести октаэдрических и восьми тетраэдрических пустот. Если учесть, что в образовании октаэдра и тетраэдра участвуют соответственно шесть и четыре шара, то количество пустот на один шар составляет одну октаэдрическую и две тетраэдрических. Заметим, что полученное соотношение между количеством твердых шаров и пустот справедливо как для двухслойных, так и для трехслойных упаковок и вообще для плотнейших упаковок с любым числом повторяющихся слоев.

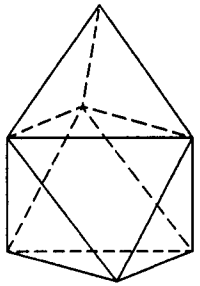


Рис. 5.7. Взаимное расположение октаэдрических и тетраэдрических пустот в трехслойной упаковке

Геометрическим путем можно рассчитать плотность заполнения пространства одинаковыми шарами. Как показывают расчеты, как для двухслойной, так и для трехслойной упаковок эта величина постоянна и равна $\pi/(3\sqrt{2})$, что приблизительно составляет $0,740$.

Интересно, что для плотнейших упаковок n-мерных сфер в n-мерном евклидовом пространстве плотность заполнения пространства уменьшается с увеличением размерности пространства. Так, для четырехмерного пространства эта величина равна приблизительно $0,617$, для пятимерного — $0,465$. Это значит, что с увеличением размерности пространства плотнейшие упаковки твердых шаров становятся все более «рыхлыми».

5.5. Симметрия двухслойной и трехслойной плотнейших упаковок одинаковых шаров

Как двухслойная, так и трехслойная упаковки состоят из плотноупакованных слоев, обладающих симметрией $p6mm$, сдвинутых относительно друг друга. Следовательно, симметрию двухслойной

и трехслойной упаковок можно получить, рассматривая процессы симметризации и диссимметризации при наложении друг на друга плотноупакованных слоев.

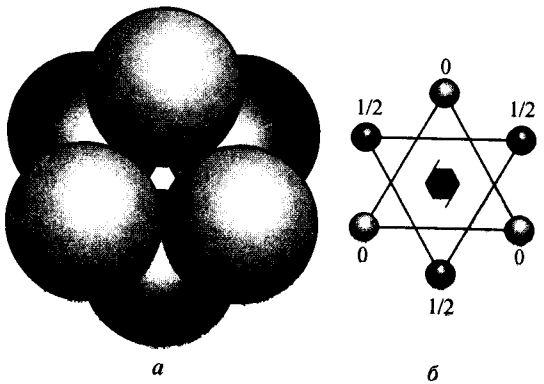
Сравним вид двухслойной упаковки на рис. 5.3 и график двумерной группы $p6mm$ на рис. 5.2. Основанием примитивной элементарной ячейки является ромб из четырех соседних шаров с углом при острой вершине 60°, ребра которого являются элементарными трансляциями **a** и **b**. Трансляция **c** направлена перпендикулярно к плотноупакованным слоям. Ее длина равна расстоянию от первого до третьего слоя. С помощью несложного геометрического построения с учетом того, что параметр решетки a равен диаметру шара, а параметр c — удвоенной высоте тетраэдра (см. рис. 5.5a), можно показать, что длина трансляции **c** относится к длине трансляции **a** (или **b**) как $c/a = 2\sqrt{2/3} \approx 1,633...$

Буквенный символ двухслойной плотнейшей упаковки

$$\ldots\ ABABABA\ldots \text{ или } \ldots\ BABABAB\ldots$$

инвариантен относительно зеркального отражения всей последовательности букв относительно плоскости симметрии, проходящей через любую букву A или B символа. Это значит, что вся бесконечная двухслойная плотнейшая упаковка одинаковых шаров инвариантна относительно зеркальных плоскостей симметрии m_z, проходящих через слои A и B перпендикулярно осям 3-го порядка плотноупакованных слоев.

На рис. 5.3 видно, что через каждую пустоту двухслойной упаковки проходит ось симметрии 3-го порядка. На рис. 5.8 изображены шесть шаров, которые образуют октаэдрическую пустоту. Нетрудно видеть, что три нижних и три верхних шара могут быть



а *б*

Рис. 5.8. Шары, образующие октаэдрическую пустоту (*а*), и трехзаходная винтовая ось 6-го порядка в двухслойной плотнейшей упаковке одинаковых твердых шаров (*б*). Числа 0 и 1/2 обозначают z-координаты шаров

связаны комбинацией поворота на 60° и параллельного переноса на один слой вверх, т. е на половину трансляции **c**. Можно заметить, что такая ось характерна не только для системы из шести шаров, образующих октаэдрическую пустоту, но и для всей двухслойной упаковки в целом. Это означает, что кроме поворотной оси 3-го порядка через октаэдрические пустоты перпендикулярно к плотноупакованным слоям проходит трехзаходная винтовая ось 6-го порядка $6_3(z)$.

Рассмотрим плоскости симметрии, характерные для двухслойной плотнейшей упаковки. Из сравнения рис. 5.2 и 5.3 следует, что зеркальные плоскости, содержащие оси 3-го порядка и характерные для плотноупакованного слоя, присутствуют и в трехмерной двухслойной упаковке. Перемножая винтовой поворот $6_3(z)$ и зеркальные отражения в плоскостях симметрии, проходящих через винтовую ось, мы получим скользящие отражения в плоскостях типа **c**, параллельных винтовой оси. Например:

$$\{m_x|0\} * \left\{6_z^1\middle|\frac{\mathbf{c}}{2}\right\} = \left\{m_x * 6_z^1\middle|m_x\frac{\mathbf{c}}{2}\right\} = \left\{m_{x,30^\circ}\middle|\frac{\mathbf{c}}{2}\right\}. \qquad (5.4)$$

Здесь символом $\{m_{x,30^\circ}|\mathbf{c}/2\}$ обозначена плоскость скользящего отражения, составляющая угол 30° с зеркальной плоскостью m_x.

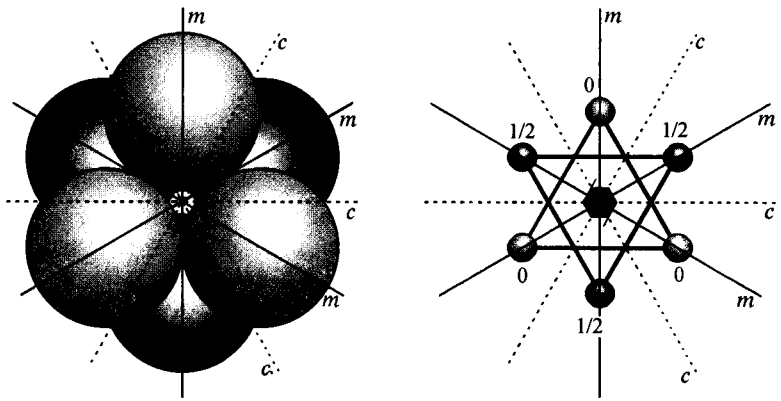


Рис. 5.9. Зеркальные (m) и скользящие (c) плоскости симметрии в двухслойной плотнейшей упаковке одинаковых твердых шаров. Числа 0 и 1/2 обозначают z-координаты шаров

На рис. 5.9 показано взаимное расположение зеркальных и скользящих плоскостей симметрии в двухслойной плотнейшей упаковке.

Умножая поворот вокруг винтовой оси $2_1^1(z)$, которая входит в состав оси 6_3, на отражение в плоскости m_z, получим, что вся двухслойная упаковка инвариантна также относительно инверсии в точках на оси 6_3, смещенных относительно m_z на $\mathbf{c}/4$. Эти

центры инверсии располагаются в геометрических центрах октаэдрических пустот.

Пользуясь правилами записи обозначений пространственных групп, можно записать символ пространственной группы двухслойной плотнейшей упаковки одинаковых шаров как $P\frac{6_3}{m}mc$. Полный график этой группы и полный набор ее правильных систем точек приведен на рис. 5.10 и в табл. 5.5.

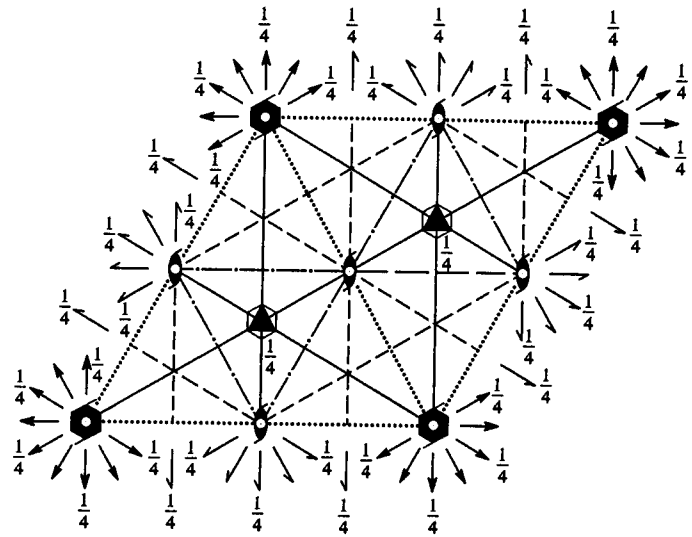


Рис. 5.10. График пространственной группы $P\frac{6_3}{m}mc$

Двухслойная упаковка принадлежит к гексагональной сингонии, и ее часто называют гексагональной плотнейшей упаковкой или сокращенно ГПУ. Обратим внимание на то обстоятельство, что пространственная группа симметрии $P\frac{6_3}{m}mc$ трехмерной двухслойной упаковки не совпадает с группой $p6mm$ симметрии плотноупакованного слоя, что может служить иллюстрацией явлений симметризации и диссимметризации составных систем, о котором шла речь в гл. 2.

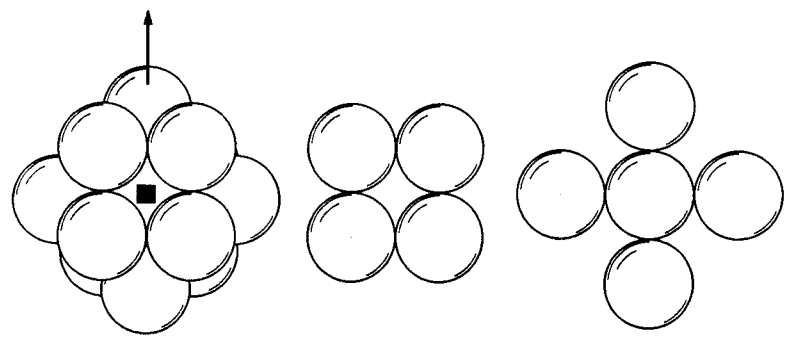
Обратимся к анализу симметрии трехслойной плотнейшей упаковки. Прежде всего заметим, что трехслойная упаковка так же инвариантна относительно осей 3-го порядка, как и плотноупакованный слой. В отличие от двухслойной упаковки, последовательности буквенных символов $\ldots ABCABCABC\ldots$, равно как и эквивалентные последовательности $\ldots BCABCABCAB\ldots$ и $\ldots CABCABCABC\ldots$, не инвариантны относительно отражения, поэтому трехслойная упаковка не имеет плоскости симметрии, перпендикулярной осям 3-го порядка.

Таблица 5.5. **Правильные системы точек пространственной группы** $P\frac{6_3}{m}mc$

24	l	1	x,y,z	$\overline{y},x-y,z$	$y-x,\overline{x},z$	$\overline{y},\overline{x},z$
			$x,x-y,z$	$y-x,y,z$	$\overline{x},\overline{y},\overline{z}$	$y,y-x,\overline{z}$
			$x-y,x,\overline{z}$	$y,x,\overline{z}$	$\overline{x},y-x,\overline{z}$	$x-y,\overline{y},\overline{z}$
			$\overline{x},\overline{y},\frac{1}{2}+z$	$y,y-x,\frac{1}{2}+z$	$x-y,x,\frac{1}{2}+z$	$x,y,\frac{1}{2}-z$
			$\overline{y},x-y,\frac{1}{2}-z$	$y-x,\overline{x},\frac{1}{2}-z$	$y,x,\frac{1}{2}+z$	$\overline{x},y-x,\frac{1}{2}+z$
			$x-y,\overline{y},\frac{1}{2}+z$	$\overline{y},\overline{x},\frac{1}{2}-z$	$x,x-y,\frac{1}{2}-z$	$y-x,y,\frac{1}{2}-z$
12	k	m	$x,2x,z$	$2\overline{x},\overline{x},z$	$x,\overline{x},z$	$\overline{x},2\overline{x},\overline{z}$
			$2x,x,\overline{z}$	$\overline{x},x,\overline{z}$	$\overline{x},2\overline{x},\frac{1}{2}+z$	$2x,x,\frac{1}{2}+z$
			$\overline{x},x,\frac{1}{2}+z$	$x,2x,\frac{1}{2}-z$	$2\overline{x},\overline{x},\frac{1}{2}-z$	$x,\overline{x},\frac{1}{2}-z$
12	j	m	$x,y,\frac{1}{4}$	$\overline{y},x-y,\frac{1}{4}$	$y-x,\overline{x},\frac{1}{4}$	$\overline{y},\overline{x},\frac{1}{4}$
			$x,x-y,\frac{1}{4}$	$y-x,y,\frac{1}{4}$	$\overline{x},\overline{y},\frac{3}{4}$	$y,y-x,\frac{3}{4}$
			$x-y,x,\frac{3}{4}$	$y,x,\frac{3}{4}$	$\overline{x},y-x,\frac{3}{4}$	$x-y,\overline{y},\frac{3}{4}$
12	i	2	$x,0,0$	$0,x,0$	$\overline{x},\overline{x},0$	$x,0,\frac{1}{2}$
			$0,x,\frac{1}{2}$	$\overline{x},\overline{x},\frac{1}{2}$	$\overline{x},0,0$	$0,\overline{x},0$
			$x,x,0$	$\overline{x},0,\frac{1}{2}$	$0,\overline{x},\frac{1}{2}$	$x,x,\frac{1}{2}$
6	h	mm	$x,2x,\frac{1}{4}$	$2\overline{x},\overline{x},\frac{1}{4}$	$x,\overline{x},\frac{1}{4}$	$\overline{x},2\overline{x},\frac{3}{4}$
			$2x,x,\frac{3}{4}$	$\overline{x},x,\frac{3}{4}$		
6	g	$\frac{2}{m}$	$\frac{1}{2},0,0$	$0,\frac{1}{2},0$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$	$\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$
			$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$		
4	e	$3m$	$0,0,z$	$0,0,\overline{z}$	$0,0,\frac{1}{2}+z$	$0,0,\frac{1}{2}-z$
4	f	$3m$	$\frac{1}{3},\frac{2}{3},z$	$\frac{2}{3},\frac{1}{3},\overline{z}$	$\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2}+z$	$\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2}-z$
2	d	$\overline{6}m2$	$\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{3}{4}$	$\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{4}$		
2	c	$\overline{6}m2$	$\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{4}$	$\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{3}{4}$		
2	b	$\overline{6}m2$	$0,0,\frac{1}{4}$	$0,0,\frac{3}{4}$		
2	a	$\overline{3}m$	$0,0,0$	$0,0,\frac{1}{2}$		

На рис. 5.11*а* показан фрагмент трехслойной упаковки; стрелкой показано направление, перпендикулярное к плотноупакованным слоям A, B и C. Из рисунка видно, что выделенный фрагмент инвариантен относительно оси 4-го порядка (показана на

рис. 5.11*а* квадратом). Показанная часть упаковки полностью окружает (координирует) центральный шар. Поэтому, если принять, что все шары упаковки симметрично эквивалентны, то мы придем к выводу, что ось 4-го порядка характерна для всей рассматриваемой упаковки. Наличие осей 3-го порядка и 4-го порядка сразу



а *б* *в*

Рис. 5.11. Фрагмент трехслойной плотнейшей упаковки (*а*) и вид неплотноупакованных слоев, с помощью которых можно выложить трехслойную плотнейшую упаковку в направлении оси 4-го порядка (*б*, *в*)

же позволяет отнести трехслойную плотнейшую упаковку одинаковых шаров к кубической сингонии. Поэтому данную упаковку часто называют кубической упаковкой.

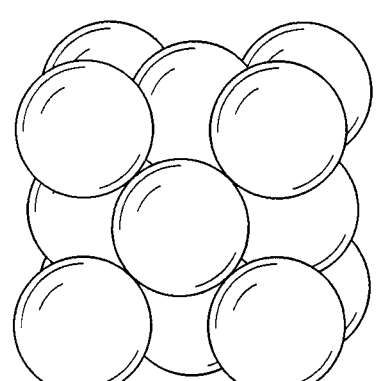


Рис. 5.12. Фрагмент трехслойной плотнейшей упаковки, образованной с помощью неплотноупакованных слоев квадратной упаковки

Рассмотрим трехслойную упаковку в несколько ином аспекте. Из рис. 5.11*б*, *в* видно, что в направлении, перпендикулярном оси

4-го порядка, данную упаковку можно представить в виде совокупности неплотноупакованных слоев. Если обозначить слои, показанные на рис. 5.11*б*, буквой α, а слои на рис. 5.11*в* буквой β, то трехслойную плотнейшую упаковку можно выложить слоями

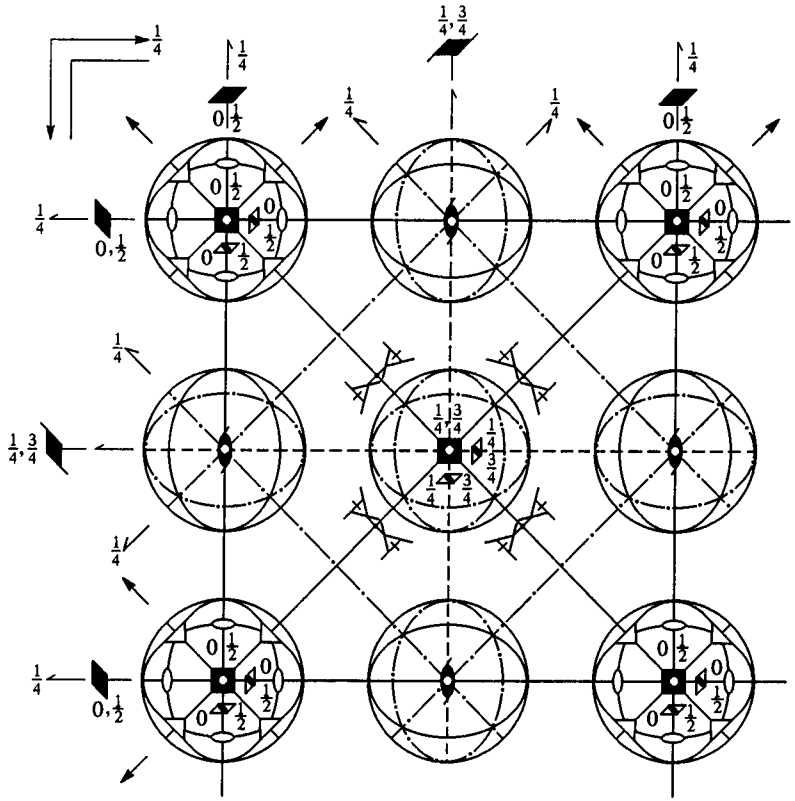


Рис. 5.13. График пространственной группы симметрии $Fm3m$:
Показана одна четвертая часть полного графика группы

$\ldots\ \alpha\beta\alpha\beta\alpha\beta\ldots$ Такие неплотные упаковки на плоскости обычно называют квадратными. Заметим, что при создании трехслойной плотнейшей упаковки неплотноупакованные слои α и β укладываются друг на друга «плотно», т. е. так, чтобы каждый шар касался 12-ти соседей.

На рис. 5.12 приведен фрагмент $\beta\alpha\beta$ трехслойной плотнейшей упаковки. Здесь явно видна кубическая симметрия упаковки, причем можно сразу обнаружить наличие плоскостей симметрии,

что позволяет отнести пространственную группу симметрии кубической плотнейшей упаковки к классу O_h. Более того, приведенный фрагмент представляет собой кубическую элементарную ячейку, отвечающую гранецентрированной решетке с симморфной пространственной группой $Fm3m$. Плотноупакованные слои на этом рисунке располагаются перпендикулярно направлениям

Таблица 5.6. **Правильные системы точек пространственной группы $Fm3m$**

192	l	1	x,y,z	$\overline{x},\overline{y},z$	$\overline{x},y,\overline{z}$	$x,\overline{y},\overline{z}$
			z,x,y	$z,\overline{x},\overline{y}$	$\overline{z},\overline{x},y$	$\overline{z},x,\overline{y}$
			y,z,x	$\overline{y},z,\overline{x}$	$y,\overline{z},\overline{x}$	$\overline{y},\overline{z},x$
			$y,x,\overline{z}$	$\overline{y},\overline{x},\overline{z}$	$y,\overline{x},z$	$\overline{y},x,z$
			$x,z,\overline{y}$	$\overline{x},z,y$	$\overline{x},\overline{z},\overline{y}$	$x,\overline{z},y$
			$z,y,\overline{x}$	$z,\overline{y},x$	$\overline{z},y,x$	$\overline{z},\overline{y},\overline{x}$
			$\overline{x},\overline{y},\overline{z}$	$x,y,\overline{z}$	$x,\overline{y},z$	$\overline{x},y,z$
			$\overline{z},\overline{x},\overline{y}$	$\overline{z},x,y$	$z,x,\overline{y}$	$z,\overline{x},y$
			$\overline{y},\overline{z},\overline{x}$	$y,\overline{z},x$	$\overline{y},z,x$	$y,z,\overline{x}$
			$\overline{y},\overline{x},z$	y,x,z	$\overline{y},x,\overline{z}$	$y,\overline{x},\overline{z}$
			$\overline{x},\overline{z},y$	$x,\overline{z},\overline{y}$	x,z,y	$\overline{x},z,\overline{y}$
			$\overline{z},\overline{y},x$	$\overline{z},y,\overline{x}$	$z,\overline{y},\overline{x}$	z,y,x
96	k	m	x,x,z	$\overline{x},\overline{x},z$	$\overline{x},x,\overline{z}$	$x,\overline{x},\overline{z}$
			z,x,x	$z,\overline{x},\overline{x}$	$\overline{z},\overline{x},x$	$\overline{z},x,\overline{x}$
			x,z,x	$\overline{x},z,\overline{x}$	$x,\overline{z},\overline{x}$	$\overline{x},\overline{z},x$
			$x,x,\overline{z}$	$\overline{x},\overline{x},\overline{z}$	$x,\overline{x},z$	$\overline{x},x,z$
			$x,z,\overline{x}$	$\overline{x},z,x$	$\overline{x},\overline{z},\overline{x}$	$x,\overline{z},x$
			$z,x,\overline{x}$	$z,\overline{x},x$	z,x,x	$\overline{z},\overline{x},\overline{x}$
96	j	m	$0,y,z$	$0,\overline{y},z$	$0,y,\overline{z}$	$0,\overline{y},\overline{z}$
			$z,0,y$	$z,0,\overline{y}$	$\overline{z},0,y$	$\overline{z},0,\overline{y}$
			$y,z,0$	$\overline{y},z,0$	$y,\overline{z},0$	$\overline{y},\overline{z},0$
			$y,0,\overline{z}$	$\overline{y},0,\overline{z}$	$y,0,z$	$\overline{y},0,z$
			$0,z,\overline{y}$	$0,z,y$	$0,\overline{z},\overline{y}$	$0,\overline{z},y$
			$z,y,0$	$z,\overline{y},0$	$\overline{z},y,0$	$\overline{z},\overline{y},0$
48	i	$mm2$	$\frac{1}{2},y,y$	$\frac{1}{2},\overline{y},y$	$\frac{1}{2},y,\overline{y}$	$\frac{1}{2},\overline{y},\overline{y}$
			$y,\frac{1}{2},y$	$y,\frac{1}{2},\overline{y}$	$\overline{y},\frac{1}{2},y$	$\overline{y},\frac{1}{2},\overline{y}$
			$y,y,\frac{1}{2}$	$\overline{y},y,\frac{1}{2}$	$y,\overline{y},\frac{1}{2}$	$\overline{y},\overline{y},\frac{1}{2}$
48	h	$mm2$	$0,y,y$	$0,\overline{y},y$	$0,y,\overline{y}$	$0,\overline{y},\overline{y}$
			$y,0,y$	$y,0,\overline{y}$	$\overline{y},0,y$	$\overline{y},0,\overline{y}$
			$y,y,0$	$\overline{y},y,0$	$y,\overline{y},0$	$\overline{y},\overline{y},0$

Таблица 5.6 (окончание)

48	g	$mm2$	$x,\frac{1}{4},\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4},\frac{1}{4},x$ $x,\frac{1}{4},\frac{3}{4}$	$\overline{x},\frac{3}{4},\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4},\frac{1}{4},\overline{x}$ $\overline{x},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4},x,\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4},x,\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4},\frac{1}{4},\overline{x}$	$\frac{1}{4},\overline{x},\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4},\overline{x},\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4},\frac{3}{4},x$
32	f	$3m$	x,x,x $x,x,\overline{x}$	$\overline{x},\overline{x},x$ $\overline{x},\overline{x},\overline{x}$	$\overline{x},x,\overline{x}$ $x,\overline{x},x$	$x,\overline{x},\overline{x}$ $\overline{x},x,x$
24	e	$4mm$	$x,0,0$ $0,0,x$	$\overline{x},0,0$ $0,0,\overline{x}$	$0,x,0$	$0,\overline{x},0$
24	d	mmm	$0,\frac{1}{4},\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4},\frac{1}{4},0$	$0,\frac{3}{4},\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4},\frac{1}{4},0$	$\frac{1}{4},0,\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4},0,\frac{3}{4}$
8	c	$\overline{4}3m$	$\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4}$		
4	b	$m3m$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$			
4	a	$m3m$	$0,0,0$			

[111] — телесным диагоналям кубической элементарной ячейки. На рис. 5.13 приведен график пространственной группы $Fm3m$, а в табл. 5.6 — координаты ее общих и частных правильных систем точек.

5.6. Координаты шаров и пустот в двухслойной и трехслойной упаковках

Зная число шаров, октаэдрических и тетраэдрических пустот в плонейших упаковках и считая, что все шары, октаэдрические и тетраэдрические пустоты взаимно эквивалентны, можно найти правильные системы точек пространственных групп, по которым они располагаются. Центры шаров, октаэдрических и тетраэдрических пустот будут иметь координаты, совпадающие с координатами точек соотвествующих правильных систем.

Наше рассмотрение начнем с трехслойной упаковки. Найдем число шаров, приходяшихся на элементарную ячейку кубической упаковки. Из рис. 5.12 видно, что по положению в элементарной ячейке все шары можно условно разделить на два типа — находящиеся в вершинах элементарного куба и в серединах граней. Каждый шар, находящийся в вершине элементарной ячейки, принадлежит одновременно восьми элементарным ячейкам. С учетом того, что таких шаров восемь, получаем, что они дают в среднем один шар на элементарную ячейку. Шаров, находящихся в серединах граней, — шесть, и каждый принадлежит одновременно двум элементарным ячейкам. Они дают три шара на ячейку. Таким образом, одной элементарной ячейке трехслойной упаковки принадлежат четыре шара.

Выше в §5.4 мы рассчитали, что на один шар плотнейших упаковок приходится одна октаэдрическая и две тетраэдрические пустоты. Следовательно, в кубической элементарной ячейке содержится четыре октаэдрические и восемь тетраэдрических пустот.

Итак, мы должны разместить четыре шара, четыре октаэдрические и восемь тетраэдрических пустот в элементарной ячейке кристалла, структура которого описывается пространственной группой $Fm3m$. Эта группа имеет две четырехкратные $4(a)$, $4(b)$ и одну восьмикратную $8(c)$ правильные системы точек. Симметрия позиций $4(a)$ и $4(b)$ — $m3m$, позиции $8(c)$ — $\overline{4}3m$. Это значит, что координаты этих правильных систем точек описывают центры шаров, центры октаэдров и центры тетраэдров (точки, в которых пересекаются все элементы симметрии точечных групп шаров, октаэдров и тетраэдров) соответственно. Таким образом, при совмещении начала координат с центром шара шары и пустоты в кубической плотнейшей упаковке имеют следующие координаты (в долях ребер элементарной ячейки):

Шары $0,0,0:\ 0,\frac{1}{2},\frac{1}{2};\ \frac{1}{2},0,\frac{1}{2};\ \frac{1}{2},\frac{1}{2},0.$

Октаэдрические пустоты $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2};\ \frac{1}{2},0,0;\ 0,\frac{1}{2},0;\ 0,0,\frac{1}{2}.$

Тетраэдрические пустоты $\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4};\ \frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4};\ \frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4};\ \frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4};$
$\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4};\ \frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4};\ \frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4};\ \frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4}.$

Рассмотрим двухслойную плотнейшую упаковку. Найдем число шаров, приходящихся на элементарную ячейку в двухслойной упаковке.

Для подсчета числа шаров и пустот, приходящихся на одну элементарную ячейку, выберем начало координат в центре одного из шаров. Тогда элементарная ячейка будет представлять собой параллелепипед, в основании которого лежит ромб и в вершинах которого располагаются центры шаров (рис. 5.14). Из рисунка видно, что, как и в трехслойной упаковке, в элементарной ячейке гексагональной плотнейшей упаковки присутствуют шары двух типов. Шары в вершинах элементарного параллелепипеда принадлежат одновременно восьми элементарным ячейкам. Следовательно, восемь вершин параллелепипеда дают один шар на элементарную ячейку. Кроме того, в элементарной ячейке имеется еще один шар, который не располагается на какой-либо грани или на ребре

ячейки, т. е. его центр лежит внутри элементарного параллелепипеда. Он дает еще один шар на ячейку. Таким образом, в элементарной ячейке двухслойной плотнейшей упаковки содержатся

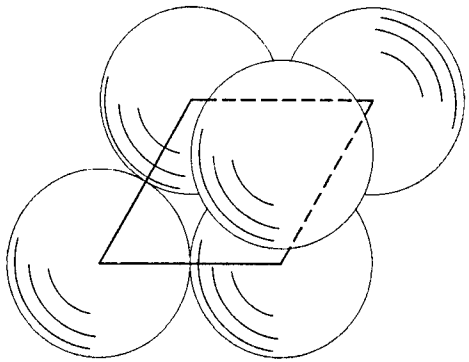


Рис. 5.14. Элементарная ячейка двухслойной плотнейшей упаковки:

Изображен ромб — основание гексагональной элементарной ячейки — и шар, расположенный внутри элементарной ячейки. Начало координат выбрано в центре шара

два шара. С учетом числа пустот, приходящихся на один шар, получаем, что в элементарной ячейке ГПУ-упаковки имеются две октаэдрические и четыре тетраэдрические пустоты.

Таким образом, мы должны в кристаллическом пространстве с симметрией $P\frac{6_3}{m}mc$ расположить шары и пустоты по правильным системам точек с кратностью 2 и 4. Обратимся к списку правильных систем точек группы $P\frac{6_3}{m}mc$. Кратность общей правильной системы точек равна 24. Следовательно, как и в трехслойной упаковке, шары и пустоты располагаются по частным правильным системам точек.

Для группы $P\frac{6_3}{m}mc$ характерны четыре двухкратные и две четырехкратные правильные системы точек:

$$
\begin{array}{llll}
4 & f & 3m & \frac{1}{3},\frac{2}{3},z;\ \frac{2}{3},\frac{1}{3},z+\frac{1}{2};\ \frac{2}{3},\frac{1}{3},\overline{z};\ \frac{1}{3},\frac{2}{3},\overline{z}+\frac{1}{2}. \\
4 & e & 3m & 0,0,z;\ 0,0,z+\frac{1}{2};\ 0,0,\overline{z};\ 0,0,\overline{z}+\frac{1}{2}. \\
2 & d & \overline{6}m2 & \frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{3}{4};\ \frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{4}. \\
2 & c & \overline{6}m2 & \frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{4};\ \frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{3}{4}. \\
2 & b & \overline{6}m2 & 0,0,\frac{1}{4};\ 0,0,\frac{3}{4}. \\
2 & a & \overline{3}m & 0,0,0;\ 0,0,\frac{1}{2}.
\end{array}
$$

Заметим, что график пространственной группы $P\frac{6_3}{m}mc$ (рис. 5.10) и соответственно координаты точек правильной системы записаны, исходя из того, что начало кристаллографической системы координат выбрано в центре инверсии на винтовой оси 6_3, т. е. не в центре шара, как это показано на рис. 5.14, а в центре октаэдрической пустоты (рис. 5.15).

Таким образом, координаты x и y шаров в двухслойной плотнейшей упаковке при стандартном выборе кристаллографической системы координат должны иметь ненулевые значения. Ненулевые значения координат X и Y характерны лишь для двухкратных правильных систем точек d или c. Поэтому для описания

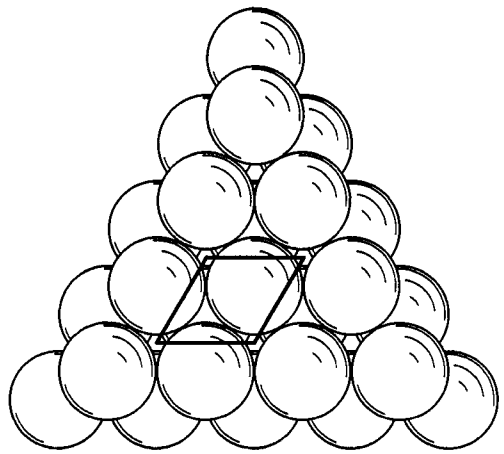


Рис. 5.15. Элементарная ячейка двухслойной плотнейшей упаковки при стандартном выборе кристаллографической системы координат:

Начало системы координат выбрано на оси 6_3 в центре октаэдрической пустоты (в центре инверсии)

координат шаров могут быть использованы только эти правильные системы точек.

Правильные системы точек d и c отличаются друг от друга тем, что все их точки смещены по оси Z на половину трансляции. Примем за координаты центров шаров в двухслойной упаковке координаты точек правильной системы d. Выбор правильной системы точек, которая описывает положения октаэдрических пустот, приведем с учетом того, что группа собственной симметрии октаэдра O_h должна включать в себя группу симметрии частной позиции. В группе $P\frac{6_3}{m}mc$ имеются две двухкратные правильные системы точек с нулевыми координатами X и Y: a и b. Им соответствуют точечные группы симметрии позиций $\overline{3}m = D_{3d}$ и $\overline{6}m2 = D_{3h}$.

Октаэдр может размещаться лишь в той позиции, группа точечной симметрии которой является подгруппой O_h — группы симметрии октаэдра. Это означает, что в качестве координат центров октаэдрических пустот мы должны выбрать координаты точек правильной системы a.

Четыре тетраэдрические пустоты должны располагаться по одной из четырехкратных частных правильных систем точек f или e. При выборе конкретной правильной системы учтем, что в двухслойной упаковке центр тетраэдра размещается над центром шара, который является вершиной тетраэдра. Это означает, что координаты X и Y тетраэдрической пустоты должны совпадать с соответствующими координатами X и Y шара. Отсюда следует, что в качестве координат тетраэдрических пустот подходит правильная система точек f.

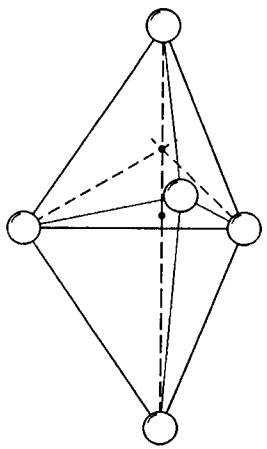


Рис. 5.16. К определению координаты Z центра тетраэдрической пустоты в двухслойной плотнейшей упаковке

Правильная система точек f на самом деле представляет собой бесконечное множество правильных систем точек, различающихся всевозможными значениями координат Z. Это означает, что мы должны выбрать из бесконечного множества таких правильных систем точек одну с некоторым конкретным значением координаты Z. Это можно сделать из чисто геометрических соображений. Представим фрагмент двухслойной упаковки в виде двух соединенных вершинами тетраэдрических пустот (рис. 5.16).

Удвоенная высота тетраэдра равна параметру элементарной ячейки c. Под центром тетраэдрической пустоты мы будем понимать точку пересечения всех зеркально-поворотных осей 4-го порядка точечной группы симметрии тетраэдра. Очевидно, что эта точка совпадает с точкой пересечения всех высот тетраэдра. Решая несложную геометрическую задачу, можно получить, что эта точка пересечения делит высоты тетраэдра в пропорции $(1/4) : (3/4) = 1 : 3$. Это означает, что координаты Z центров тетраэдрических пустот отличаются от Z-координат шаров на $\pm 3/8$.

Таким образом, мы можем окончательно записать координаты шаров, тетраэдрических и октаэдрических пустот в двухслойной плотнейшей упаковке:

Шары $\quad \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4};\ \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}.$

Октаэдрические пустоты $\quad 0,0,0;\ 0,0,\frac{1}{2}.$

Тетраэдрические пустоты $\quad \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{5}{8};\ \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{8};\ \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{8};\ \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{7}{8}.$

5.7. Многослойные плотнейшие упаковки одинаковых шаров

Рассмотрим кратко плотнейшие упаковки, которые могут быть представлены последовательностью слоев (букв) A, B, C с периодом повторяемости, отличным от периода двух- и трехслойных упаковок. Такие упаковки называют обычно n-слойными, понимая под числом n число плотноупакованных слоев, содержащихся в периоде повторяемости. Таким образом, можно записать символы четырехслойной плотнейшей упаковки $\ldots|ABAC|ABAC|\ldots$, пятислойной $\ldots|ABCAB|ABCAB|\ldots$, шестислойных

$$\ldots|ABCACB|ABCACB|\ldots \text{ и } \ldots|ABABAC|ABABAC|\ldots$$

и т. д. Кроме числа слоев в периоде повторяемости многослойные плотнейшие упаковки часто называются в соответствии с названиями тех минералов, для которых они характерны. Так, четырехслойная упаковка называется также топазовой, шестислойная с символом $\ldots|ABCACB|ABCACB|\ldots$ — рамзаитовой и т. д.

На рис. 5.17 схематически показаны схемы чередования плотноупакованных слоев в четырехслойной и шестислойной плотнейших упаковках.

Иногда бывает удобно обозначать плотноупакованные слои в плотнейших упаковках несколько иначе. Как мы уже видели в § 5.4, в плотнейших упаковках каждый плотноупакованный слой (например, A) может лежать или между одинаковыми слоями B, или между слоями C и B. В первом случае мы имеем фрагмент двухслойной упаковки $\ldots BAB\ldots$, во втором — фрагмент трехслойной упаковки $\ldots CAB\ldots$ или $\ldots BAC\ldots$. Плотноупакованный слой, который располагается между двумя одинаковыми слоями, обозначается буквой $г$, а слой, который располагается между разными слоями, буквой $к$. В этих обозначениях гексагональная плотнейшая упаковка запишется как $\ldots гггггг\ldots$, кубическая — как $\ldots кккккк\ldots$

Группы симметрии n-слойных плотнейших упаковок можно получить следующим образом. Как мы уже видели, один плотноупакованный слой характеризуется двумерной группой симметрии $p6mm$. Группа симметрии двух наложенных друг на друга слоев получается как пересечение двух групп $p6mm$, наложенных таким образом, что оси 3-го порядка одной группы (например, пустот нижнего слоя) совпадают с осями 6-го порядка другой группы (шаров верхнего слоя). Нетрудно убедиться, что в пересечении

возникнет группа $P3m$. Наложения следующих слоев (шар на пустоту, пустота на шар и т. д.) уже не могут привести к диссимметризации системы. Однако это не означает, что группа симметрии упаковок при различных вариантах построения n-слойных упаковок не будет меняться. Как мы уже видели на примере трехслойной упаковки, может происходить симметризация упаковок. Таким образом, приведенные рассуждения показывают, что пространственные группы симметрии плотнейших упаковок обязательно должны содержать в качестве подгруппы группу $P3m$. Про-

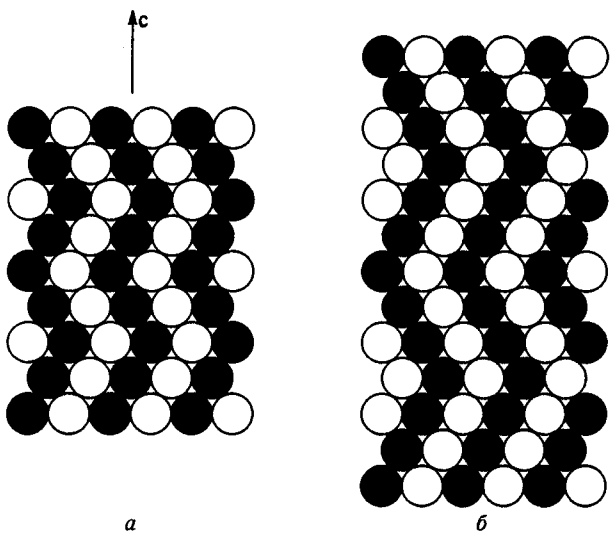


Рис. 5.17. Схемы чередования плотноупакованных слоев в четырехслойной ($а$) и шестислойной рамзаитовой ($б$) плотнейших упаковках:

Выделенные шары определяют тип плотноупакованного слоя. Шары, принадлежащие слоям $г$, располагаются в точках излома зигзагообразной линии из темных шаров. Остальные шары принадлежат слоям $к$

сматривая таблицы пространственных групп, можно убедиться, что кроме группы $C_{3v}^1 = P3m$ к таким группам относятся пространственные группы $C_{3v}^5 = R3m$, $D_{3d}^3 = P\bar{3}m$, $D_{3d}^5 = R\bar{3}m$, $D_{3h}^1 = P\bar{6}m2$, $C_{6v}^4 = P6_3mc$, $D_{6h}^4 = P\frac{6_3}{m}mc$ и $O_h^5 = Fm3m$.

Установить пространственную группу симметрии каждой конкретной упаковки можно, если использовать ее буквенный символ. При этом можно сформулировать простые правила, которые позволяют найти добавочные по отношению к группе $P3m$ элементы симметрии и, тем самым, выбрать одну из перечисленных восьми групп симметрии плотнейших упаковок.

Если буква $г$ разбивает на две зеркально-симметричные части всю бесконечную $(г,к)$-формулу упаковки, то через этот слой,

т. е. через центры шаров слоя, отвечающего символу $г$, проходит зеркальная плоскость симметрии, перпендикулярная оси 3-го порядка. Это непосредственно следует из того, что оба слоя, соседних со слоем $г$, абсолютно идентичны, в том числе инвариантны относительно отражения в указанной плоскости. Аналогично попарно инвариантны относительно данной плоскости и все последующие слои.

Напротив, если символ плотнейшей упаковки рассекается на две зеркально равные части буквой $к$, — плоскость симметрии не проходит через этот символ, так как $к$-слой соседствует с неинвариантными относительно отражения слоями. Однако эти две части инвариантны относительно центра инверсии, который расположен в слое. Если же всю бесконечную $(г,к)$-формулу на две зеркально равные части рассекает пара букв $кк$ или $гг$, то центр инверсии находится между этими слоями.

Этих правил оказывается достаточно, чтобы из восьми возможных пространственных групп плотнейших упаковок выбрать одну, описывающую конкретную плотнейшую упаковку. Рассмотрим в качестве примера одну из двенадцатислойных упаковок и запишем ее (A,B,C)- и $(г,к)$- формулы:

$$\ldots|ABCABCACBACB|ABCABCACBACB|A\ldots$$
$$\ldots|гккккккгкккккк|гккккккгкккккк|г\ldots$$
$$\begin{array}{cccccccccc} | & | & | & | & | & | & | & | & | \\ m & \bar{1} & m & \bar{1} & m & \bar{1} & m & \bar{1} & & m \end{array}$$

Символами m и $\bar{1}$ здесь обозначены положения зеркальных плоскостей симметрии и центров инверсии, которые получены в соответствии с приведенными выше правилами. Просматривая восемь групп симметрии плотнейщих упаковок, мы увидим, что единственной группой, которая имеет плоскости, перпендикулярные оси 3-го порядка, и центры инверсии, является группа $D_{6h}^4 = P\frac{6_3}{m}mc$, которая и описывает симметрию данной двенадцатислойной плотнейшей упаковки.

Заметим, что $(г,к)$- формула упаковки не позволяет непосредственно определить период идентичности упаковки. В этом легко убедиться на примере той же двенадцатислойной упаковки, где период $(г,к)$-формулы равен половине периода (A,B,C)-формулы. Из этого следует, что для определения периода идентичности плотнейшей упаковки необходимо записать ее символ в виде (A,B,C)-формулы, период которой полностью соответсвует периоду идентичности рассматриваемой упаковки.

Полный анализ плотнейших упаковок вплоть до $n = 12$, а также некоторых других можно найти в книге академика Н.В. Бело-

ва «Структура ионных кристаллов и металлических фаз» (М.: Издво АН СССР, 1947). Мы приведем лишь сводную таблицу, характеризующую упаковки до восьмислойных включительно.

Таблица 5.7. **Характеристики многослойных плотнейших упаковок одинаковых шаров**

n	(A,B,C)-формула	$(г,к)$-формула	Симметрия
2	$\ldots\|AB\|AB\|\ldots$	$\ldots\|гг\|гг\|\ldots$	$P\frac{6_3}{m}mc$
3	$\ldots\|ABC\|ABC\|\ldots$	$\ldots\|ккк\|ккк\|\ldots$	$Fm3m$
4	$\ldots\|ABAC\|ABAC\|\ldots$	$\ldots\|кгкг\|кгкг\|\ldots$	$P\frac{6_3}{m}mc$
5	$\ldots\|ABCAB\|ABCAB\|\ldots$	$\ldots\|гкккг\|гкккг\|\ldots$	$P\bar{3}m$
6	$\ldots\|ABCACB\|ABCACB\|\ldots$	$\ldots\|гккгкк\|гккгкк\|\ldots$	$P\frac{6_3}{m}mc$
	$\ldots\|ABABAC\|ABABAC\|\ldots$	$\ldots\|кгггкг\|кгггкг\|\ldots$	$P\bar{6}m2$
7	$\ldots\|ABABACB\|ABABACB\|\ldots$	$\ldots\|ггггккк\|ггггккк\|\ldots$	$P\bar{3}m$
	$\ldots\|ABCBACB\|ABCBACB\|\ldots$	$\ldots\|гкгккккк\|гкгккккк\|\ldots$	$P\bar{3}m$
	$\ldots\|ABCBCAC\|ABCBCAC\|\ldots$	$\ldots\|ккггкгг\|ккггкгг\|\ldots$	$P\bar{3}m$
8	$\ldots\|ABCABACB\|\ldots$	$\ldots\|гкккгккк\|\ldots$	$P\frac{6_3}{m}mc$
	$\ldots\|ABABACAC\|\ldots$	$\ldots\|кгггкггг\|\ldots$	$P\frac{6_3}{m}mc$
	$\ldots\|ABABABCB\|\ldots$	$\ldots\|гггггкгк\|\ldots$	$P\bar{6}m2$
	$\ldots\|ABABCACB\|\ldots$	$\ldots\|ггккгкгк\|\ldots$	$P\bar{6}m2$
	$\ldots\|ABCBCACB\|\ldots$	$\ldots\|гкггкгкк\|\ldots$	$P\bar{3}m$
	$\ldots\|ABACBACB\|\ldots$	$\ldots\|ггкккккк\|\ldots$	$P\bar{3}m$

5.8. Плотнейшие упаковки шаров двух сортов. Полиэдрический метод описания кристаллических структур

Плотнейшие упаковки одинаковых твердых шаров могут быть использованы для описания кристаллических структур веществ, состоящих из атомов одного сорта, — кристаллических структур химических элементов. Для приложения метода плотнейших упаковок к описанию структур кристаллов химических соединений необходимо рассмотреть упаковки, состоящие из шаров разных диаметров. Рассмотрим упаковки, состоящие из двух типов шаров с разными радиусами $R_1 > R_2$.

Общий принцип метода плотнейших упаковок, который состоит в том, что в кристаллах химических соединений с ненаправленными связями наиболее вероятна атомная структура, описывающаяся набором шаров, расположенных таким образом, что число их взаимных касаний максимально, остается в силе. Если диаметры шаров отличаются друг от друга значительно, этому принципу удовлетворяет такое их взаимное расположение, когда шары

с наибольшим диаметром располагаются в виде одной из описанных выше плотнейших упаковок, а шары с меньшим диаметром располагаются в пустотах. В зависимости от соотношения радиусов шаров максимум числа их взаимных касаний может осуществляться при расположении шара меньшего радиуса в октаэдрических или тетраэдрических пустотах. С другой стороны, шары достаточно большого радиуса не могут размещаться в пустотах, так как при этом пустота может раздвинуться и число взаимных касаний шаров, образующих плотнейшую упаковку, уменьшится. Таким образом, устойчивость плотноупакованной структуры достигается при определенных соотношениях между радиусами шаров при заполнении определенного сорта пустот в упаковке.

Пределы устойчивости структур для разных координационных чисел можно проиллюстрировать на следующем примере. Пусть шар радиуса R_2 располагается в октаэдрической пустоте плотнейшей упаковки шаров радиуса R_1 (рис. 5.18). Тогда условие касания шара R_2 со всеми шестью шарами R_1, образующими октаэдрическую пустоту, можно записать в виде очевидного соотношения, связывающего сторону и диагональ квадрата (сечение октаэдра): $2R_1^2 = (R_1 + R_2)^2$, откуда следует $R_2/R_1 = \sqrt{2} - 1 \approx 0,414$. Это отношение, обозначаемое буквой g', описывает оптимальный случай

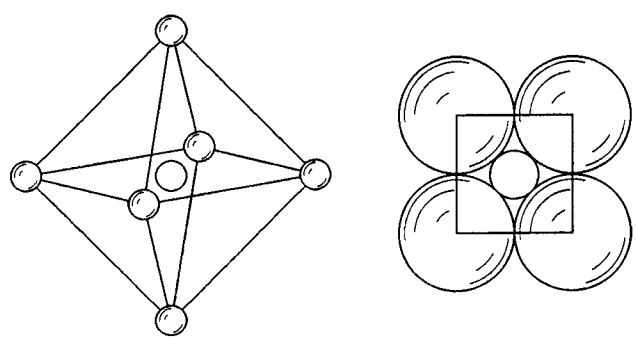


Рис. 5.18. К выводу отношения радиусов шаров R_1/R_2 для шара в октаэдрической пустоте

соотношения диаметров шаров с точки зрения принципа плотнейшей упаковки при заполнении октаэдрической пустоты. Полезно ввести также величину $g = (R_1 + R_2)/R_1$, которая очевидным образом связана с величиной g': $g = g' + 1$. В описываемом случае величина $g \approx 1,414$.

Аналогичным путем можно вычислить, что для тетраэдрической пустоты величины g и g' равны соответственно $1,225$ и $0,225$.

Можно указать некоторый интервал значений отношения радиусов шаров, и, следовательно, величин g и g', при котором шар

радиуса R_2 может находиться в октаэдрической или тетраэдрической пустоте. Если величина g имеет промежуточное значение $1,225 < g < 1,414$, то принято считать, что шар радиуса R_2 располагается в тетраэдрической пустоте. В этих случаях шар, находящийся в тетраэдрической пустоте, раздвигает шары радиуса R_1, и упаковка становится менее плотной. С увеличением величины g, с

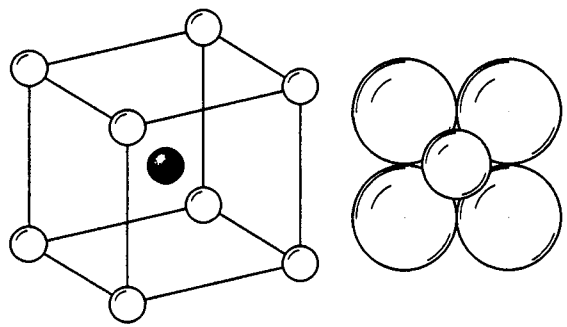


Рис. 5.19. Куб — координационный многогранник при отношении радиусов шаров $(R_1 + R_2)/R_2 = 1,732$

точки зрения плотнейшей упаковки, должен происходить переход к другим полиэдрам. Полагают, что при $1,414 < g < 1,732$ шар радиуса R_2 располагается в октаэдрической пустоте. При $g > 1,732$ шар R_2 уже не может размещаться в октаэдрической пустоте, и его координационное число повышается до 8, а координационный многогранник (пустота) становится кубом. Это означает, что при таком соотношении радиусов шаров упаковка становится не плотнейшей (рис. 5.19).

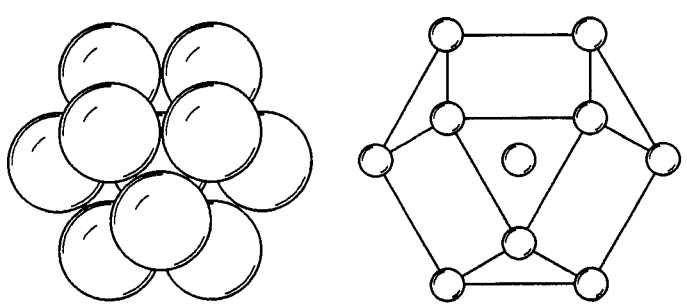


Рис. 5.20. Координационный многогранник гексагональный кубоктаэдр при отношении $R_1/R_2 = 2$ в двухслойной упаковке

Если g достигает значения 2, то это означает, что $R_1 = R_2$, и мы приходим к одной из плотнейших упаковок одинаковых шаров. При этом можно формально считать, что каждый шар на-

ходится в некоторой пустоте, которую образуют 12 шаров, касающихся данного. Если на этих шарах как на вершинах построить многогранник, то в трехслойной плотнейшей упаковке мы получим комбинацию простых форм куба и октаэдра — *кубоктаэдр*. В двухслойной упаковке аналогичный многогранник называется

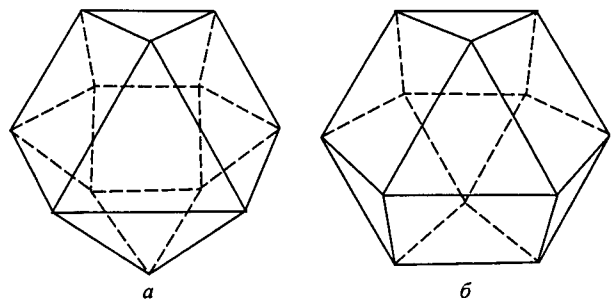


Рис. 5.21. Гексагональный (*а*) и кубический (*б*) кубооктаэдры

гексагональным кубоктаэдром. Шары, расположенные в вершинах координационного многогранника в двухслойной упаковке при $R_1 = R_2$, показаны на рис. 5.20. Гексагональный и кубический кубоктаэдры показаны на рис. 5.21.

Кубический кубоктаэдр является представителем тел Архимеда (или полуправильных многогранников). Он может быть получен усечением куба октаэдром или наоборот. Точечная симметрия кубического кубоктаэдра — O_h. Его грани — шесть квадратов и восемь правильных треугольников. Через центр каждой грани, перпендикулярно ей, проходит ось симметрии соответствующего порядка.

Гексагональный кубоктаэдр можно получить из кубического разворотом его половины вокруг оси 3-го порядка на 180°. Полученный многогранник ограничен также шестью квадратами и восемью правильными треугольниками, но его точечная симметрия — D_{3h}. Он обладает единственной осью симметрии 3-го порядка, проходящей через центры двух треугольных граней, которые расположены параллельно друг другу. Оси 2-го порядка проходят через середины противоположных ребер.

Правило, которое определяет пределы устойчивости структур и с помощью которого можно определять наиболее вероятные координационные числа атомов в плотноупакованных структурах, носит название правила Магнуса–Гольдшмидта и выполняется в основном для ионных кристаллов. Заметим, однако, что есть много примеров нарушения этого правила. Так, например, струк-

туры LiCl, LiBr, LiF имеют величину $g < 1,414$, и атомы лития, казалось бы, должны размещаться в тетраэдрических пустотах, однако в действительности в этих кристаллах они имеют октаэдрическую координацию. Это еще раз подчеркивает некоторую условность и ограниченность описываемой геометрической модели и самого принципа плотнейшей упаковки.

Кристаллические структуры, которые могут быть описаны на основе принципа плотнейшей упаковки, достаточно полно характеризуются типом плотнейшей упаковки, а также указанием того, какие атомы заполняют те или иные пустоты. Однако взаимное расположение пустот является однозначной характеристикой типа плотнейшей упаковки. Действительно, в двухслойной упаковке тетраэдры, чередуясь вдоль оси Z, имеют общие основания или вершины, а октаэдры — общие грани. В трехслойной упаковке совпадают грани октаэдров и тетраэдров и т. д. Это означает, что если мы вместо шаров изобразим многогранники, соответствующие октаэдрическим и тетраэдрическим пустотам, расположим их в соответствии с типом упаковки и укажем, какие из них заполнены, то, тем самым, мы полностью опишем атомную структуру кристалла. Более того, если упаковка не является плотнейшей, и координационными многогранниками являются не только октаэдры и тетраэдры, то, изображая взаимное расположение многогранников и указывая заполненные, мы полностью опишем атомную структуру данного кристалла. При этом положения атомов, которые соответствуют шарам упаковки, определяются положениями вершин соответствующих координационных многогранников. Такой способ описания атомных структур кристаллов называется полиэдрическим. Идея использования координационных полиэдров для описания структур принадлежит Полингу. Метод изображения структур координационными полиэдрами с учетом самых разных координационных чисел был разработан академиком Н.В. Беловым и успешно применен при расшифровке целого ряда сложных структур силикатов, сульфидов и др.

5.9. Понятие о структурном типе. Структурные типы кристаллов химических элементов

В настоящее время известно несколько сотен тысяч различных по составу кристаллических структур. При этом не все вещества имеют принципиально различные кристаллические структуры. Близость друг к другу кристаллических структур различных химических соединений дает возможность разбивать все огромное множество кристаллов на различные подмножества и таким образом классифицировать их.

Рассмотрим множество кристаллов, химические формулы которых могут быть переведены друг в друга формальным переименованием элементов. Пусть атомные структуры таких кристаллов

описываются одинаковыми (изоморфными) пространственными группами, а атомы располагаются по одним и тем же правильным системам точек с одинаковыми координатами. Такие кристаллы называются *изоструктурными*. Нетрудно убедиться, что кристаллические структуры всех взаимно изоструктурных кристаллов связаны друг с другом преобразованием подобия.

В качестве примера рассмотрим кристаллы NaCl, SnAs, LiH и BaO. Все они различны по составу и химическим свойствам. Соединение NaCl относится к галогенидам металлов, SnAs — к интерметаллическим соединениям, LiH — к гидридам щелочных металлов, а BaO — к окислам. Химические формулы этих соединений преобразуются друг в друга формальной заменой символов элементов. Кристаллические структуры всех этих соединений относятся к одной пространственной группе симметрии $Fm3m$, а атомы во всех структурах располагаются по одним и тем же частным правильным системам точек a и b этой пространственной группы (см. § 5.5). Следовательно, все эти кристаллы являются изоструктурными.

Для характеристики геометрически подобных атомных структур в кристаллохимии используется понятие *структурного типа*. Это понятие наиболее точно можно определить для кристаллических структур, которые описываются на основе принципа плотнейшей упаковки.

Кристаллические структуры, которые могут быть описаны исходя из принципа плотнейшей упаковки, отличаются друг от друга типом плотнейшей упаковки, по которой уложены шары, и законом заполнения пустот, по которым расположены атомы с меньшими радиусами. При этом все кристаллические структуры, которые имеют один тип плотнейшей упаковки и одинаковый закон заполнения пустот, инвариантны относительно преобразования подобия и поэтому могут быть отнесены к одному структурному типу. Поэтому *для структур, описываемых в терминах и на основании принципа плотнейшей упаковки, характерными признаками, по которым их можно отнести к одному структурному типу, являются пространственная группа симметрии, тип упаковки и закон заполнения пустот.* Каждому структурному типу можно сопоставить картину взаимного расположения заполненных пустот (координационных полиэдров), которая с точностью до подобия характеризует все структуры, принадлежащие данному структурному типу.

Наше рассмотрение структурных типов начнем со структур, которые имеют химические элементы. Основные особенности кристаллических структур простых веществ определяются их положением в таблице Менделеева. Их можно условно разделить на три группы — структуры металлов, неметаллов и структуры кристаллов благородных газов. Ненаправленность металлической связи

определяет тот факт, что атомные структуры кристаллов типичных металлов основаны на законе плотнейших упаковок. При продвижении от лития, калия и натрия вправо и вниз по периодической системе все более возрастает влияние ковалентных эффектов при образовании химических связей между атомами, связи все более приобретают направленный характер и вид кристаллических структур усложняется. Справа в таблице Менделеева, начиная с элементов B, Si, Ge, Sn, расположены химические элементы, которые образуют типично ковалентные связи. Наконец, атомы благородных газов в кристаллах упаковываются за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий, и их кристаллические структуры хорошо описываются на основе принципа плотнейшей упаковки.

Структурный тип магния. К этому структурному типу принадлежат все структуры простых веществ, которые кристаллизуются в виде двухслойной плотнейшей упаковки. Все эти структуры принадлежат к гексагональной сингонии с пространственной группой двухслойной упаковки: $P\frac{6_3}{m}mc$. На элементарную ячейку приходится два атома. Все пустоты плотнейшей упаковки не заняты, каждый атом находится в окружении двенадцати таких же атомов. Координационный многогранник — гексагональный кубоктаэдр. Координаты атомов кристаллических структур, принадлежащих этому структурному типу с точностью до размерных констант — параметров a и c гексагональной элементарной ячейки, — одинаковы и совпадают с координатами шаров в двухслойной упаковке, полученными в §5.6.

Таблица 5.8. **Вещества, кристаллизующиеся в структурном типе магния**

Вещество	a, Å	c, Å	c/a
Be	2,2853	3,5829	1,5677
Os	2,735	4,319	1,579
Cd	2,9787	5,6166	1,8858
Na	3,767	6,154	1,634
α-Co	2,5074	4,0699	1,6232
Mg	3,20928	5,21023	1,6235
α-Zr	3,2312	5,1477	1,5931
α-Hf	3,1946	5,0510	1,5811
α-Sc	3,3090	5,2733	1,5936
α-Y	3,6474	5,7306	1,5712
Ru	2,57	4,2815	1,615
α-Ti	2,9504	4,6833	1,587
Zn	2,66466	4,9469	1,856
β-Sr	4,319	7,071	1,635

В табл. 5.8 приведены параметры элементарных ячеек структур, кристаллизующиеся в структурном типе магния. Количество десятичных знаков после запятой при записи значений параметров элементарной ячейки в табл. 5.8 и в последующих таблицах различно вследствие того, что они определялись разными исследователями с разной погрешностью.

Из приведенной таблицы видно, что для большинства кристаллов наблюдается отклонение отношения параметров элементарной ячейки c/a от теоретически вычисленного значения $\sqrt{8/3} \approx 1,63$ для двухслойной плотнейшей упаковки. При этом отклонения наблюдаются как в ту, так и в другую сторону. Так, например, для кристалла цинка отношение c/a равно почти 1,86, а для кристалла бериллия — 1,57. Это еще раз подчеркивает условный характер чисто геометрического подхода к описанию кристаллических структур, каким является принцип плотнейшей упаковки.

Структурный тип меди. Атомная структура кристаллов меди была расшифрована Брегом в 1914 г. К структурному типу меди принадлежат кристаллы простых веществ, кристаллизующихся в виде трехслойной плотнейшей упаковки. При этом кристаллы принадлежат к кубической сингонии и имеют симметрию $Fm3m$. В элементарной ячейке располагаются четыре атома, координаты которых в долях параметра ячейки совпадают с координатами шаров, приведенными в §5.6. Все октаэдрические и тетраэдрические пустоты в упаковке свободны, но каждый атом можно считать расположенным в центре кубического кубоктаэдра.

К структурному типу меди относится более 20 металлов, часть которых приведена в табл. 5.9.

Таблица 5.9. **Кристаллы, принадлежащие структурному типу меди**

Вещество	a, Å	Вещество	a, Å	Вещество	a, Å
Ag	4,08591	β-La	5,285	Al	4,0495
Au	4,07832	Ni	3,5239	Pb	4,9500
γ-Ce	5,1612	Pd	3,89069	β-Co	3,5440
Pt	3,9238	Cu	3,6147	Ph	3,8045
γ-Fe	3,6467	α-Sr	6,0847	Ir	3,8368
α-Th	5,0843	α-Ca	5,582	Pd	3,89069

Структурный тип α-вольфрама. Кристаллы, принадлежащие данному структурному типу, описываются пространственной группой $Im3m$ и, следовательно, не относятся к структурам, которые характеризуются плотнейшими упаковками. Положения атомов совпадают с узлами объемноцентрированной кубической решетки с координатами $0,0,0$ и $1/2,1/2,1/2$. Каждый атом располагается в центре куба, вершины которого образованы другими атомами структуры. Таким образом, координационный многогранник каждого атома — куб, координационное число — 8, в элементарной ячейке находятся два атома (рис. 5.22). Коэффициент заполнения пространства шарами в такой упаковке, очевидно, меньше, чем в плотнейшей, и равен $\pi\sqrt{3}/8 \approx \approx 0,68$.

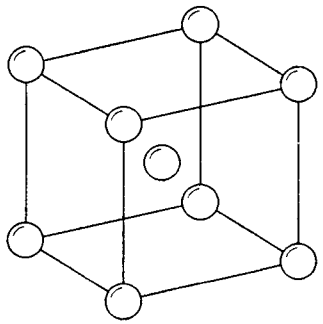


Рис. 5.22. Элементарная ячейка кристаллов, принадлежащих структурному типу α-вольфрама

Таблица 5.10. **Металлы, кристаллизующиеся в структурном типе α-вольфрама**

Соединение	a, Å	Соединение	a, Å	Соединение	a, Å
Li	3,5093	Na	4,2906	K	5,344
Rb	5,710	Ba	5,019	V	3,0258
Nb	3,3004	Ta	3,3029	Eu	4,5820
Cr	2,8849	Mo	3,1474	α-W	3,1651
α-Fe	2,86645	β-Hf	3,545		

К структурному типу вольфрама относятся металлы, приведенные в табл. 5.10.

В трех рассмотренных структурных типах кристаллизуется значительное число химических элементов. Однако для целого ряда простых веществ характерны неплотноупакованные структуры, что определяется особенностями строения их атомных орбиталей. Кристаллические структуры одного из таких элементов — углерода — будут рассмотрены ниже (§ 5.14).

5.10. Структурные типы соединений с общей формулой AX

Рассмотрим теперь кристаллические структуры бинарных химических соединений с общей формулой AX, где буквами A и X обозначены химические элементы, образующие данный кристалл.

Обычно в ионных соединениях буквой A обозначают атом-катион с меньшим ионным радиусом, а буквой X — анион. Совокупность атомов $[AX]$ мы будем в дальнейшем называть *формульной единицей*. Число формульных единиц, содержащихся в элементарной ячейке, будем обозначать буквой Z.

Мы можем предсказать основные структурные типы таких бинарных соединений на основе принципа плотнейшей упаковки. Рассмотрим структурные типы, которые кристаллизуются на базе двухслойной и трехслойной плотнейших упаковок. Необходимо разместить в элементарной ячейке одинаковое количество атомов двух химических элементов A и X. Атомы одного элемента (с большим радиусом) следует отождествить с шарами упаковки, атомы другого — разместить по тетраэдрическим или октаэдрическим пустотам. Поскольку по пустотам размещаются одинаковые атомы, то заполняться должны пустоты одинакового типа. Учитывая, что на каждый шар приходится одна октаэдрическая и две тетраэдрические пустоты, мы можем заключить, что катионы могут занимать или все октаэдрические, или половину тетраэдрических пустот. При заполнении всех октаэдрических пустот одинаковыми атомами пространственная группа симметрии кристалла должна совпадать с пространственной группой «пустой» плотнейшей упаковки (т. е. упаковки с незанятыми пустотами), а при заполнении половины тетраэдрических пустот пространственная группа кристалла должна измениться и перейти в некоторую ее подгруппу. Таким образом, мы можем сразу описать четыре структурных типа соединений AX с плотнейшей упаковкой.

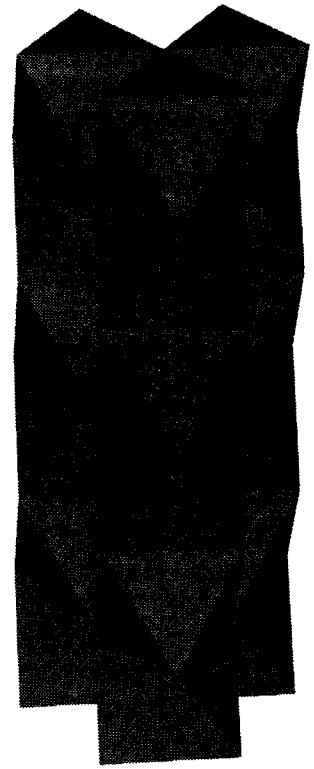


Рис. 5.23. Полиэдрическое представление кристаллических структур, принадлежащих структурному типу арсенида никеля

Структурный тип никель-арсенида (никелина) NiAs – пирротина FeS. Атомы анионов в кристаллах, принадлежащих данному структурному типу, образуют двухслойную плотнейшую упаковку, в которой атомы катионов заполняют все октаэдрические пустоты. Пространственная группа всех таких струк-

тур $P\frac{6_3}{m}mc$ совпадает с пространственной группой «пустой» двухслойной плотнейшей упаковки. Как мы уже видели выше, на элементарную ячейку в двухслойной упаковке приходится два шара. Следовательно, на элементарную ячейку в структуре никель-арсенида приходится два атома никеля и два атома мышьяка, т. е. число формульных единиц, содержащихся в элементарной ячейке, $Z = 2$. Координаты атомов анионов и катионов в долях ребер элементарной ячейки совпадают с координатами шаров и октаэдрических пустот, найденными в § 5.6.

Таблица 5.11. **Химические соединения, кристаллизующиеся в структурном типе арсенида никеля–пирротина**

Соединение	a, Å	c, Å	c/a	Соединение	a, Å	c, Å	c/a
TiSb	4,070	6,306	1,549	CrSb	4,108	5,440	1,321
MnAs	3,710	5,691	1,534	MnSb	4,139	5,741	1,387
CoSb	3,894	5,193	1,333	NiAs	3,963	5,049	1,274
NiSb	3,942	5,155	1,307	NiBi	4,069	5,361	1,318
CuSn	4,190	5,030	1,200	PdSb	4,078	5,593	1,372
PtSb	4,138	5,483	1,325	IrSn	3,988	5,567	1,396
PtSn	4,111	5,439	1,323	PtPb	4,258	5,467	1,284
MnBi	4,287	6,118	1,426	FeSb	4,123	5,168	1,253
IrPb	3,993	5,566	1,394	RhBi	4,083	5,667	1,388
VS	3,367	5,825	1,730	VSe	3,587	6,009	1,675
VTe	3,813	6,132	1,608	TiSe	3,548	5,998	1,691
TiTe	3,842	6,403	1,667	CrS	3,462	5,765	1,665
CrSe	3,691	6,031	1,634	CrTe	3,963	6,170	1,557
MnTe	4,1429	6,7031	1,618	FeS	3,450	5,882	1,705
FeSe	3,643	5,970	1,639	FeTe	3,816	5,673	1,487
CoS	3,374	5,187	1,573	CoSe	3,6294	5,3006	1,460
CoTe	3,8921	5,3744	1,381	NiS	3,428	5,340	1,558
NiSe	3,6613	5,3562	1,463	NiTe	3,965	5,365	1,353

В полиэдрическом виде кристаллические структуры, принадлежащие структурному типу никель-арсенида, можно представить колонками заполненных октаэдров, наложенных друг на друга гранями (рис. 5.23). Координационный многогранник атомов никеля — октаэдр, координационное число — 6. Координационный многогранник атомов мышьяка — тригональная призма в комбинации с пинакоидом, перпедникулярным оси c, координационное число — 6.

В полиэдрическом виде кристаллические структуры, принадлежащие структурному типу никель-арсенида, можно представить

колонками заполненных октаэдров, наложенных друг на друга гранями (рис. 5.23). К структурному типу арсенида никеля–пирротина принадлежит большое число кристаллов. Наиболее распространенные из них приведены в табл. 5.11.

Анализ табл. 5.11 вновь демонстрирует, что отношение параметров элементарной ячейки c/a в разных структурах значительно отличается от величины $\sqrt{8/3} \approx 1,63$, характерной для двухслойной упаковки. Разброс значений (от 1,20 до 1,73) вновь свидетельствует о некоторой условности описания кристаллических структур на основе принципа плотнейшей упаковки.

Структурный тип каменной соли NaCl – периклаза MgO – галенита PbS. Кристаллические структуры, принадлежащие к данному структурному типу (для краткости в дальнейшем будем называть его структурным типом NaCl), построены на базе трехслойной упаковки анионов, при этом катионы заполняют все октаэдрические пустоты. В этом смысле структурный тип NaCl можно считать кубическим аналогом структурного типа никель-арсенида. Пространственная группа для всех структур этого структурного типа совпадает с пространственной группой «пустой» кубической упаковки — $Fm3m$. Координаты атомов в

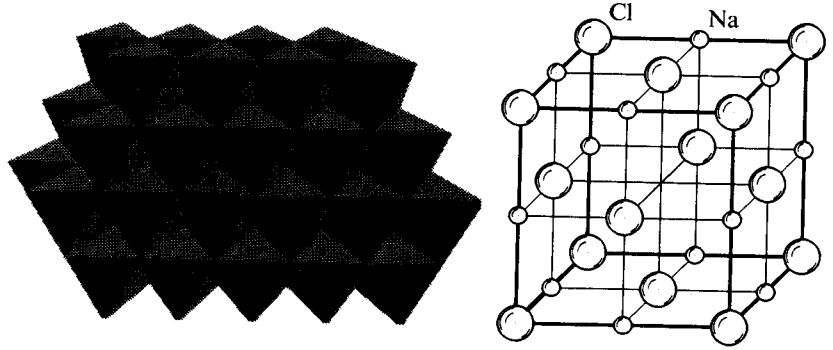


Рис. 5.24. Полиэдрическая (*а*) и атомная (*б*) модели кристаллических структур, принадлежащих структурному типу NaCl

структурах представителей этого структурного типа полностью совпадают с координатами шаров и пустот трехслойной плотнейшей упаковки. Атомная и полиэдрическая модели структуры NaCl показана на рис. 5.24.

Как уже говорилось, координационный многогранник катионов — октаэдр, координациоенное число — 6. Координационный многогранник анионов также представляет собой октаэдр, образованный атомами катионов. Это можно увидеть непосредственно

на картинках полиэдрических моделях или получить следующим образом.

Запишем координаты шаров и октаэдрических пустот:

Шары $0,0,0;\ \frac{1}{2},\frac{1}{2},0;\ \frac{1}{2},0,\frac{1}{2};\ 0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}.$

Октаэдрические пустоты $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2};\ \frac{1}{2},0,0;\ 0,\frac{1}{2},0;\ 0,0,\frac{1}{2}.$

Перенесем теперь начало координат из центра шара в центр октаэдрической пустоты, т. е. в точку $1/2,0,0$. Тогда координаты шаров и пустот примут следующие значения:

Шары $\frac{1}{2},0,0,;\ 0,\frac{1}{2},0;\ 0,0,\frac{1}{2};\ \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}.$

Октаэдрические пустоты $0,0,0;\ 0,\frac{1}{2},\frac{1}{2};\ \frac{1}{2},0,\frac{1}{2};\ \frac{1}{2},\frac{1}{2},0.$

Тот факт, что координаты шаров в первом случае совпадают с координатами пустот во втором случае, означает, что мы можем формально представить структуру типа каменной соли как плотнейшую упаковку катионов и поместить в октаэдрические пустоты анионы, т. е. координационное число анионов — 6, координационный многогранник — октаэдр.

В структурном типе NaCl кристаллизуется большое число бинарных химических соединений. Некоторые из них приведены в табл. 5.12.

Таблица 5.12. **Химические соединения, кристаллизующиеся в структурном типе каменной соли NaCl**

Соединение	a, Å	Соединение	a, Å	Соединение	a, Å
Интерметаллические соединения					
SnAs	5,728	SnSb	6,127	LaAs	6,137
LaSb	6,475	LaBi	6,565	CeAs	6,072
CeSb	6,399	CeBi	6,487	PrAs	5,997
PrSb	6,366	PrBi	6,461	NdAs	5,958
NdSb	6,309	NdBi	6,424	ThAs	5,972
ThSb	6,318	UAs	5,767	USb	6,191
PuAs	5,855	PuBi	6,350	SmS	5,970
SmSe	6,200	SmTe	6,594	SmAs	5,921
Гидриды щелочных металлов					
LiH	4,085	NaH	4,880	KH	5,700
RbH	6,037	CsH	6,376	LiD	4,065

Таблица 5.12 (окончание)

Соединение	a, Å	Соединение	a, Å	Соединение	a, Å
Галогениды металлов					
LiF	4,0262	LiBr	5,5013	NaF	4,6344
NaBr	5,9772	KF	5,347	KBr	6,5966
RbF	5,63	RbBr	6,854	CsF	6,008
AgF	4,92	AgBr	5,7745	NaCl	5,64029
LiI	6,000	LiCl	5,1398	NaI	6,4728
KCl	6,2931	KI	7,0655	β-RbCl	6,5810
RbI	7,342	β-CsCl	7,02		
Окислы металлов					
MgO	4,2112	CdO	4,6918	CaO	4,8105
TaO	4,439	SrO	5,1396	PaO	4,961
BaO	5,539	UO	4,93	PuO	4,958
NbO	4,2097	AmO	5,01	MnO	4,4444
TiO	4,180	FeO	4,3088	CoO	4,2603
EuO	2,1439	NiO	4,1946	YbO	4,86
Сульфиды, селениды, теллуриды и полониды металлов					
MgS	5,1913	MgSe	5,463	SrS	6,0079
SrSe	6,2320	SrTe	6,660	CaS	5,6836
CaSe	5,924	CaTe	6,357	CaPo	6,51
BaS	6,381	BaTe	7,000	BaSe	6,589
SnTe	6,32	PbS	5,935	BbSe	6,122
PbTe	6,452	PbPo	6,599	ZnSe	6,138
MnS	5,221	MnSe	5,45	LaS	5,854
LaSe	6,063	LaTe	6,423	CeS	5,776
CeSe	5,992	CeTe	6,360	PrS	5,738
PrSe	5,947	PrTe	6,322	NdS	5,6892
NdSe	5,909	NdTe	6,261	SmS	5,970
SmSe	6,200	SmTe	6,594	EuS	5,968
EuSe	6,185	EuTe	6,584	YbSe	5,879
YbTe	6,53	ThS	5,682	ThSe	5,875
US	5,484	USe	5,750	UTe	6,163
PuS	5,536	PuTe	6,183		

Структурный тип вюрцита ZnS. Рассмотрим теперь кристаллические структуры соединений типа AX, которые кристаллизуются на базе плотнейшей упаковки с заполнением половины тетраэдрических пустот. Гексагональные структуры такого типа объединяются в структурный тип вюрцита ZnS. Атомы серы в этой структуре образуют двухслойную плотнейшую упаковку, а атомы цинка заполняют половину тетраэдрических пустот. При этом число формульных единиц $Z = 2$.

Как мы видели, в двухслойной упаковке тетраэдры вдоль оси Z соединяются либо гранями, либо вершинами. Закон заполнения тетраэдрических пустот в случае структуры вюрцита таков, что заполняются все тетраэдры, одинаково ориентированные своими вершинами вдоль оси Z. При таком заполнении пустот характерная для «пустой» упаковки зеркальная плоскость симметрии m, перпендикулярная особому направлению 6-го порядка, исчезает. Однако винтовая ось 6-го порядка и горизонтальные плоскости симметрии типа m и c сохраняются. Из этого можно заключить, что пространственная группа симметрии кристаллов, принадлежащих структурному типу вюрцита $P6_3mc$.

Координаты атомов структуры могут быть получены из координат атомов шаров и тетраэдрических пустот двухслойной плотнейшей упаковки которые были получены в § 5.6, или непосредственно из правильных систем точек пространственной группы $P6_3mc$. Два атома серы и два атома цинка занимают двукратные частные правильные системы точек

$$2 \quad b \quad \frac{1}{3},\frac{2}{3},z; \quad \frac{2}{3},\frac{1}{3},z+\frac{1}{2}.$$

Поскольку начало координат в кристаллическом пространстве с группой симметрии $P6_3mc$ выбирается в произвольной точке на оси 6_3, то его можно выбрать на плоскости, проходящей через

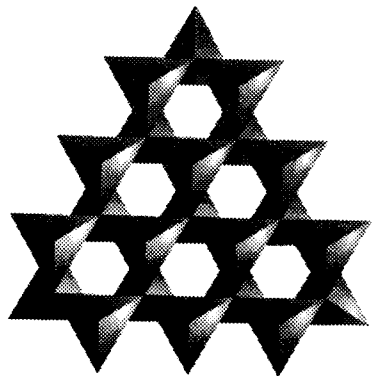


Рис. 5.25. Полиэдрическое представление структуры вюрцита в проекции на плоскость, параллельную плотноупакованным слоям

центры шаров. Тогда для координат шаров $z = 0$, а координату центров тетраэдров можно получить из геометрических соображений так же, как это было сделано при выводе координат тетраэдрических пустот в двухслойной упаковке в § 5.6. Таким образом, для атомов серы $z = 0$, а для атомов цинка $z = 0,375$. Проекция структуры вюрцита на плоскость (0001) показана на рис. 5.25. Координационные многогранники атомов цинка и серы — тетраэдры.

В табл. 5.13 приведены химические соединения, кристаллизующиеся в структурном типе вюрцита.

Таблица 5.13. **Химические соединения, кристаллизующиеся в структурном типе вюрцита**

Соединение	a, Å	c, Å	c/a
MgTe	4,54	7,39	1,63
CdS	4,132	6,734	1,630
β-MnS	3,996	6,446	1,613
AlN	3,110	4,975	1,600
InN	3,540	5,704	1,611
ZnS	3,811	6,234	1,636
CdSe	4.300	7,007	1,629
γ-MnSe	4,13	6,73	1,629
GaN	3,186	5,176	1,628

Структурный тип сфалерита ZnS. Структурный тип сфалерита (цинковой обманки) характеризуется трехслойной плотнейшей упаковкой атомов серы и атомами цинка, заполняющих половину тетраэдрических пустот. В соответствии с числом шаров и тетраэдрическуих пустот, содержащихся в кубической элементарной ячейке, можно сделать вывод о том, что на элементарную ячейку приходится четыре формульные единицы ZnS.

Частичная заполненность тетраэдрических пустот приводит к понижению пространственной группы структуры до $F\bar{4}3m$. Для получения координат атомов серы и цинка можно воспользоваться координатами шаров и тетраэдрических пустот, полученными в § 5.6, или провести анализ правильных систем точек пространственной группы $F\bar{4}3m$. Из Интернациональных таблиц находим, что, в группе $F\bar{4}3m$ имеются следующие четырехкратные правильные системы точек:

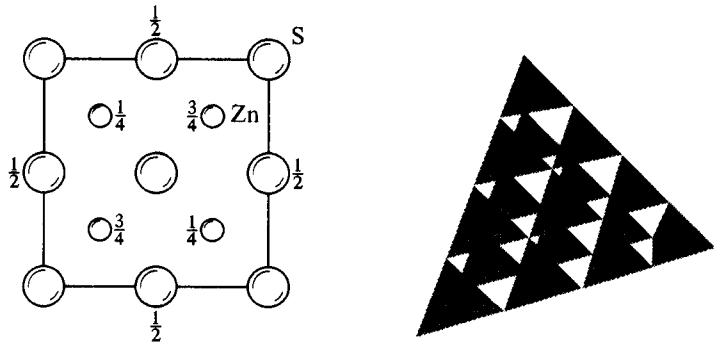
$$4 \quad a \quad \bar{4}3m \quad 0,0,0; \quad \frac{1}{2},\frac{1}{2},0; \quad \frac{1}{2},0,\frac{1}{2}; \quad 0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}.$$

$$4 \quad b \quad \bar{4}3m \quad \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}; \quad \frac{1}{2},0,0; \quad 0,\frac{1}{2},0; \quad 0,0,\frac{1}{2}.$$

$$4\ c\ \bar{4}3m\ \ \tfrac{1}{4},\tfrac{1}{4},\tfrac{1}{4};\ \tfrac{3}{4},\tfrac{3}{4},\tfrac{1}{4};\ \tfrac{3}{4},\tfrac{1}{4},\tfrac{3}{4};\ \tfrac{1}{4},\tfrac{3}{4},\tfrac{3}{4}.$$

$$4\ d\ \bar{4}3m\ \ \tfrac{3}{4},\tfrac{3}{4},\tfrac{3}{4};\ \tfrac{1}{4},\tfrac{1}{4},\tfrac{3}{4};\ \tfrac{1}{4},\tfrac{3}{4},\tfrac{1}{4};\ \tfrac{3}{4},\tfrac{1}{4},\tfrac{1}{4}.$$

Атомы серы (анионы) занимают позицию шаров и, следовательно, правильную систему точек 4 *a*. Для описания атомов цинка (катионы) можно выбрать правильную систему 4 *c* или 4 *d*.



а *б*

Рис. 5.26. Проекция элементарной ячейки на плоскость (001) (*а*) и полиэдрическая модель (*б*) кристаллической структуры сфалерита

Напомним, что правильная система точек 4 *b* описывает положение четырех октаэдрических пустот.

Координационный многогранник атомов цинка — тетраэдр, координационное число — 4. Координационный многогранник атомов серы — также тетраэдр и координационное число — также 4.

Таблица 5.14. **Химические соединения, кристаллизующиеся в структурном типе сфалерита**

Соединение	a, Å	Соединение	a, Å	Соединение	a, Å
BeS	4,865	BeSe	5,139	BeTe	5,626
BePo	5,826	β-MnS	5,61	β-MnSe	5,83
ZnS	5,406	ZnSe	5,66	ZnTe	6,09
ZnPo	6,28	CdS	5,832	CdSe	6,05
CdTe	6,477	HgS	5,854	HgSe	6,074
HgTe	6,429	CuF	4,255	CuCl	5,4057
CuBr	5,6905	CuI	6,0427	α-AgI	6,473
AlP	5,4451	AlAs	5,637	AlSb	6,1355
GaP	5,4505	GaAs	5,6534	GaSb	6,0954
InP	5,8687	InAs	6,0584	InSb	6,4782

Полиэдрическое описание структур, принадлежащих структурному типу сфалерита, можно провести с учетом взаимного расположения тетраэдрических пустот («тетраэдр, поставленный на октаэдр» и наоборот). На рис. 5.26 показано атомное и полиэдрическое представление структуры сфалерита.

В структурном типе сфалерита кристаллизуется довольно большое число кристаллов, в том числе кристаллы бинарных полупроводников (табл. 5.14).

Структурный тип CsCl. Если отношение радиусов катиона и аниона достаточно велико, и катион уже не может находиться в октаэдрических (тем более в тетраэдрических) пустотах плотнейшей упаковки, то получающаяся атомная структура уже не может быть описана в терминах плотнейших упаковок. Примером таких структур являются кристаллы, относящиеся к структурному типу CsCl. Несмотря на близкое химическое родство соединений NaCl и CsCl, их кристаллические структуры принципиально различны. Для того чтобы понять это обстоятельство, найдем отношения ионных радиусов $g' = R_к/R_а$ для этих соединений. Получим: $g'_{NaCl} = 0,54$, $g'_{CsCl} = 0,92$. Как мы уже видели выше в § 5.8, крупному катиону цезия «тесно» в октаэдрической пустоте и он увеличивает свою координацию до пустоты с координационным числом 8. Таким образом, в структурах CsCl координационный полиэдр катиона — куб. Ясно, что такие структуры не могут быть описаны в терминах плотнейших упаковок, для которых кубическая координация катиона не имеет места. На рис. 5.27 показана элементарная ячейка кристалла CsCl.

Непосредственно из рисунка можно установить, что структура инвариантна относительно пространственной группы $Pm3m$, причем на элементарную ячейку приходится одна формульная единица. Атомы цезия и хлора занимают однократные правильные системы точек этой группы:

$$\mathrm{Cl}\ \ 1\ \ a\ \ m3m\ \ 0,0,0.$$

$$\mathrm{Cs}\ \ 1\ \ b\ \ m3m\ \ \tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}.$$

Координационное число хлора — также 8, и координационный многогранник — тоже куб.

Структурному типу CsCl принадлежат достаточно много кристаллических структур бинарных соединений с близкими радиусами атомов. В табл. 5.15 приведены наиболее известные из них. Кроме того, структурный тип CsCl интересен также тем, что из него можно

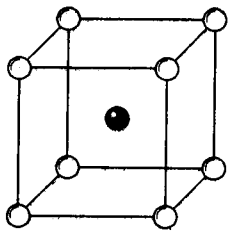


Рис. 5.27. Элементарная ячейка кристалла CsCl:
В центре элементарной ячейки находится атом цезия, в вершинах элементарного куба — атомы хлора

получить структурный тип α-железа. Для этого необходимо отождествить атомы, находящиеся в позициях $1(a)$ и $1(b)$, и разместить в них атомы железа. При этом пространственная группа структуры повысится до $Im3m$ с двумя формульными единицами в элементарной ячейке.

Таблица 5.15. **Химические соединения, кристаллизующиеся в структурном типе CsCl**

Соединение	a, Å	Соединение	a, Å	Соединение	a, Å
RbCl	3,74	NH_4Cl	3,8684	NH_4Br	4,0594
NH_4I	4,37	CsCl	4,1180	CsBr	4,2953
CsI	4,5679	TlCl	3,8421	TlBr	3,976

5.11. Структурные типы соединений типа A_2X и AX_2

В структурных типах AX_2 катионы A чаще всего «заселяют» октаэдрические пустоты, точнее, половину их числа в элементарной ячейке.

Заполненные октаэдры могут располагаться слоями, параллельными плотноупакованным слоям. Такие структуры с гексагональной плотнейшей упаковкой характерны, например, для структурного типа брусита $Mg(OH)_2$–пирохроита $Mn(OH)_2$.

Другой способ выделения половины октаэдров из всего числа, составляющих плотнейшую упаковку, — это разбиения каждого слоя октаэдров, перпендикулярного оси 3-го порядка, на полосы из поочередно заполненных и незаполненных октаэдров.

В гексагональной плотнейшей упаковке с ее укладкой октаэдров верхнего слоя на октаэдры нижнего слоя возможно чередование полос из поочередно заполненных и незаполненных октаэдров и в направлении, параллельном оси 3-го порядка. Такая картина характерна для структурного типа рутила TiO_2.

Ниже рассматриваются наиболее характерные и часто встречающиеся структурные типы AX_2.

Структурный тип брусита $Mg(OH)_2$–пирохроита $Mn(OH)_2$. Анион гидроксила $(OH)^-$ представляет собой квантовую систему с электронами, которые являются общими для протона (ядра атома водорода) и атомного остова кислорода. При анализе кристаллических структур часто анионы $(OH)^-$ рассматриваются как отдельные шары со своим ионным радиусом, который равен приблизительно 1,36 Å. В структурах брусита–пирохроита анионы $(OH)^-$ образуют двухслойную плотнейшую упаковку. Двухвалентные катионы магния занимают октаэдрические пустоты. Поскольку число октаэдрических пустот в плотнейшей упаковке

равно числу шаров, то для данного соединения характерно заполнение половины из имеющихся в упаковке октаэдров. Закон заполнения октаэдрических пустот в структуре брусита–пирохроита

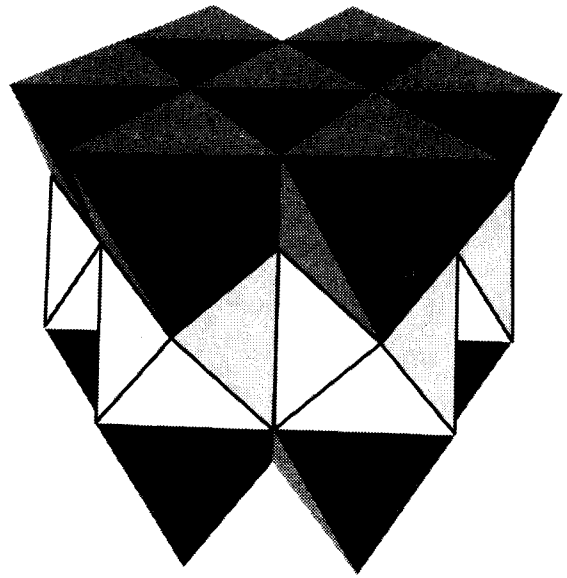


Рис. 5.28. Полиэдрическое представление кристаллических структур, принадлежащих структурному типу брусита–пирохроита

послойный, т. е. в направлении оси Z кристаллографической системы координат слой заполненных октаэдров чередуется со слоем пустых (рис. 5.28).

Найдем пространственную группу симметрии брусита. Поскольку заполнены только часть октаэдрических пустот двухслойной плотнейшей упаковки, то пространственная группа структуры должна быть подгруппой пространственной группы «пустой» упаковки $P\frac{6_3}{m}mc$.

Обратившись к рис. 5.28, мы увидим, что шесть октаэдров в двух соседних слоях, которые в «пустой» упаковке были связаны поворотом вокруг оси 6_3, в этой структуре стали неэквивалентны, поскольку три верхних октаэдра заняты катионами, а три нижних — пусты. Следовательно, винтовая ось 6_3 исчезает, и на ее месте остается лишь ось 3-го порядка. По этой же причине исчезает плоскость скользящего отражения типа c. В структуре сохраняются горизонтальные и вертикальные зеркальные плоскости симметрии. Все это приводит к симморфной пространственной группе $P\bar{3}m1$. На элементарную ячейку приходится два шара и

одна заполненная октаэдрическая пустота, т.е. одна формульная единица.

Таблица 5.16. **Химические соединения, кристаллизующиеся в структурном типе брусита–пирохроита**

Соединение	a, Å	c, Å	Соединение	a, Å	c, Å
$TiCl_2$	3,561	5,87	$MgBr_2$	3,81	6,26
$TiBr_2$	3,629	6,492	$MnBr_2$	3,82	6,19
$FeBr_2$	3,74	6,17	$CoBr_2$	3,68	6,17
MgI_2	4,14	6,88	CaI_2	4,48	6,96
TiI_2	4,110	6,820	VI_2	4,00	6,670
FeI_2	4,04	6,75	CoI_2	3,96	6,65
ZnI_2	4,25	6,54	CdI_2	4,240	6,855
CeI_2	4,13	6,79	PbI_2	4,59	6,86
YbI_2	4,48	6,96	ThI_2	4,13	7,02
TiS_2	3,412	5,695	$TiSe_2$	3,548	5,998
$TiTe_2$	3,764	6,526	ZrS_2	3,66	5,85
$ZrSe_2$	3,80	6,19	VSe_2	3,355	6,134
SnS_2	3,646	5,880	α-TaS_2	3,319	6,275
$CoTe_2$	3,8921	5,3744	$NiTe_2$	3,869	5,307
$RhTe_2$	3,92	5,41	$PbTe_2$	4,0365	5,1262
PtS_2	3,544	5,029	$PtSe_2$	3,731	5,072
$PtTe_2$	4,018	5,211	$Mg(OH)_2$	3,148	4,768
$Co(OH)_2$	3,173	4,640	$Ca(OH)_2$	3,5853	4,895
$Mn(OH)_2$	3,35	4,69	$Fe(OH)_2$	3,258	4,605
$Ni(OH)_2$	3,117	4,595	$Cd(OH)_2$	3,495	4,698

Два аниона $(OH)^-$ располагаются по двухкратной правильной системе точек $2(d)$ пространственной группы $P\bar{3}m1$. Точки этой правильной системы располагаются в позициях с симметрией $3m$ и с координатами $1/3, 2/3, z$ и $2/3, 1/3, \bar{z}$. Положение единственного в элементарной ячейке катиона Mg совпадает с однократной правильной системой точек $1(a)$ с симметрией $\bar{3}m$ и координатами $0, 0, 0$.

Химические соединения, кристаллизующиеся в структурном типе брусита–пирохроита приведены в табл. 5.16.

Структурный тип рутила TiO_2–касситерита SnO_2–марказита FeS_2. Если в плотноупакованной структуре заполняется половина октаэдрических пустот, то кроме способа, реализуемого в структуре брусита, можно представить закон заполнения октаэдров в виде чередующихся бесконечных полос в каждом слое, т. е. в плоскости, перпендикулярной оси 3-го порядка.

Примером такого типа заполнения пустот являются структуры, принадлежащие структурному типу рутила TiO_2–касситерита SnO_2–марказита FeS_2. Кроме того, этот структурный тип иллюстрирует возможность описания атомных структур кристаллов деформированными плотнейшими упаковками.

Кристаллы, принадлежащие данному структурному типу, построены на базе двухслойной плотнейшей упаковки в виде чередующихся заполненных октаэдров. Характерной особенностью таких структур является некоторое искажение координационных ок-

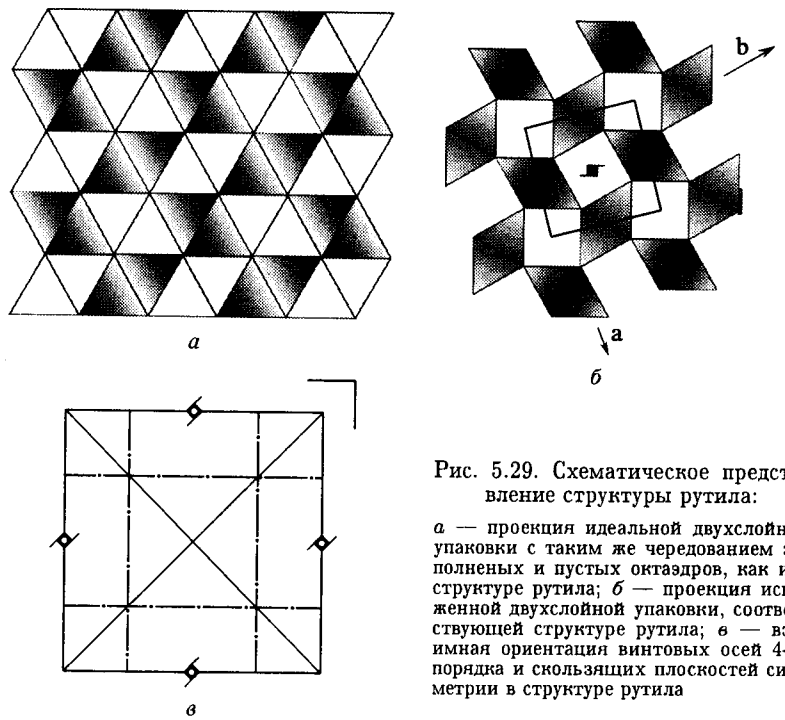


Рис. 5.29. Схематическое представление структуры рутила:

а — проекция идеальной двухслойной упаковки с таким же чередованием заполненых и пустых октаэдров, как и в структуре рутила; *б* — проекция искаженной двухслойной упаковки, соответствующей структуре рутила; *в* — взаимная ориентация винтовых осей 4-го порядка и скользящих плоскостей симметрии в структуре рутила

таэдров, что приводит к тому, что исчезает не только винтовая ось 6-го порядка, но и ось 3-го порядка, характерная для плотнейших упаковок. Однако одновременно происходит процесс симметризации структуры, и возникают двухзаходные винтовые оси 4-го порядка так, как это схематично показано на рис. 5.29, где также приведена полиэдрическая модель и атомная модель элементарной ячейки структуры рутила.

В данной структуре сохраняется зеркальная плоскость симметрии, которая проходила через ось 3-го порядка в идеальной плотнейшей упаковке. На рис. 5.29*б* эта плоскость расположена перпендикулярно винтовой оси 4_2. Кроме того, в структуре видны

плоскости типа m и n, параллельные винтовым осям 4-го порядка (см. рис. 5.29в). Таким образом, структура рутила описывается пространственной группой $P\frac{4_2}{m}nm$ с двумя формульными единицами на элементарную ячейку.

Два атома титана в элементарной ячейке занимают двухкратную частную правильную систему точек группы $P\frac{4_2}{m}nm$:

$$2 \quad a \quad mmm \quad 0,0,0; \quad \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}.$$

Четыре атома кислорода занимают четырехкратную частную правильную систему точек:

$$4 \quad f \quad mm2 \quad x,x,0; \quad \frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}; \quad \overline{x},\overline{x},0; \quad \frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}.$$

Параметр x, в отличие от выше рассмотренных структур, не может определяться из геометрических или симметрийных соображений, а находится экспериментально. Из данных рентгеноструктурного анализа следует, что для структуры рутила величина $x = 0,31$.

Координационным полиэдром для атомов титана является искаженный октаэдр. Атомы кислорода имеют треугольную координацию.

Таблица 5.17. **Химические соединения, кристаллизующиеся в структурном типе рутила TiO_2–касситерита SnO_2–марказита FeS_2**

Соединение	a, Å	c, Å	Соединение	a, Å	c, Å
TiO_2(рутил)	4,5929	2,9591	CrO_2	4,41	2,86
MnO_2	4,396	2,871	GeO_2	4,395	2,859
OsO_2	4,51	3,19	IrO_2	4,50	3,15
SnO_2	4,737	3,185	PbO_2	4,955	3,383
TeO_2	4,80	3,78	RuO_2	4,51	3,11
MgF_2	4,625	3,052	MnF_2	4,8734	3,3099
FeF_2	4,6966	3,3091	CoF_2	4,6951	3,1769
NiF_2	4,6506	3,0836	PdF_2	4,956	3,389
ZnF_2	4,7034	3,1335			

В табл. 5.17 приведены химические соединения, кристаллизующиеся в структурном типе рутила TiO_2–касситерита SnO_2–марказита FeS_2. На рис. 5.30 приведена атомная модель элементарной ячейки рутила.

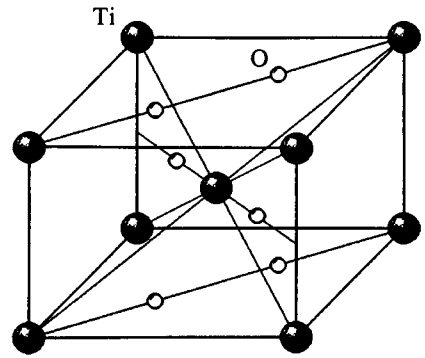


Рис. 5.30. Атомная модель рутила TiO_2:

В вершинах элементарной ячейки и на пересечении ее телесных диагоналей располагаются атомы титана

Структурный тип флюорита CaF_2. Данный структурный тип является представителем соединений AX_2. В структуре флюорита атомы кальция образуют трехслойную плотнейшую

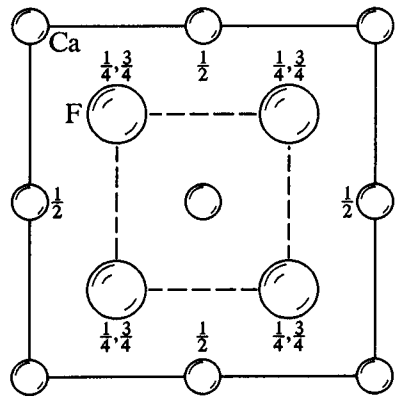
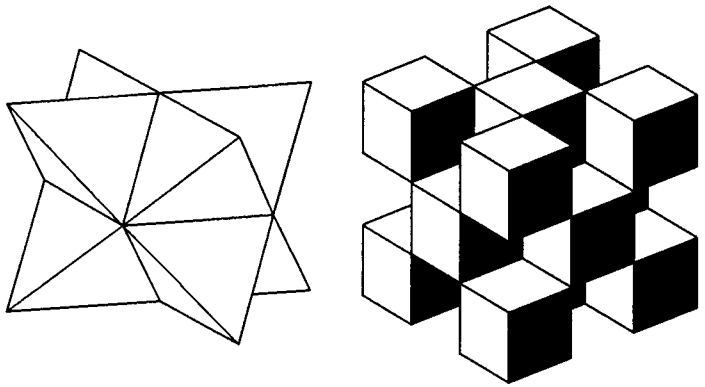


Рис. 5.31. Элементарная ячейка флюорита:

В вершинах и в центрах граней находятся атомы кальция, в тетраэдрических пустотах с координатами $z = 1/4, 3/4$ располагаются атомы фтора

упаковку, а атомы фтора заполняют все тетраэдрические пустоты. Координаты атомов совпадают с координатами шаров и тетраэдрических пустот в кубической плотнейшей упаковке. Пространственная группа — симметрия структуры $Fm3m$. Атомная структура флюорита изображена на рис. 5.31.

Расположение атомов фтора в тетраэдрических пустотах определяет их координационное число 4. Координационный многогранник атома фтора — естественно, тетраэдр. Следует помнить, что эти атомы заполняют все тетраэдрические пустоты, а октаэдрические пустоты остаются незаполненными. В трехслойной



а *б*

Рис. 5.32. Координационные полиэдры атомов фтора (флюорит CaF_2) и атомов кислорода (LiO_2) (*а*); координационные полиэдры атомов кальция (флюорит CaF_2) и атомов лития (LiO_2)

плотнейшей упаковке каждый тетраэдр имеет общую грань с октаэдром. Поэтому полиэдрическое описание структуры флюорита с помощью координационных многогранников атомов фтора представляется незаполненными октаэдрами, на каждой грани которых находится заполненный тетраэдр (см. рис. 5.32*а*).

Координацию атомов кальция можно определить по рис. 5.31, на котором видно, что центральный атом кальция находится внутри куба, образованного восемью атомами фтора. Ребро координационного куба атома кальция имеет длину, равную половине параметра кубической элементарной ячейке флюорита. Полиэдрическое описание структуры флюорита с помощью координационных многогранников атомов кальция приведено на рис. 5.32*б*.

Как мы видим, в структурном типе флюорита плотнейшую упаковку образуют не анионы (ионы фтора), а катионы (ионы кальция). Этот факт в очередной раз подчеркивает условность и в основном описательность принципа и метода плотнейших упаковок в кристаллохимии.

Существуют кристаллические структуры, которые формально соответствуют структурам флюорита с той лишь разницей, что плотнейшую упаковку образуют анионы, а катионы заполняют все тетраэдрические пустоты. Такие структуры объединяют в структурный тип Li_2O и называют *антифлюоритовыми структурами*.

Таблица 5.18. **Химические соединения, кристаллизующиеся в структурном типе флюорита и с антифлюоритовой структурой**

Соединение	a, Å	Соединение	a, Å	Соединение	a, Å
Флюоритоподобные структуры					
Mg_2Pb	6,813	Mg_2Sn	6,758	Mg_2Ge	6,387
$IrSn_2$	6,338	$PtAl_2$	5,922	$AuAl_2$	5,999
$AuGa_2$	6,075	$AuIn_2$	6,515	CaF_2	5,4629
SrF_2	5,7996	BaF_2	6,196	PbF_2	5,9363
CdF_2	5,3880	HgF_2	5,54	EuF_2	5,796
$SrCl_2$	6,9767	PoO_2	5,65	CeO_2	5,40
PrO_2	5,36	TbO_2	5,213	ThO_2	5,57
UO_2	5,47	NpO_2	5,436	PuO_2	5,397
AmO_2	5,388	CmO_2	5,372		
Антифлюоритоподобные структуры					
Li_2S	5,708	Li_2Se	6,005	Li_2Te	6,504
Na_2S	6,526	Na_2Te	7,314	Na_2Po	7,473
K_2S	7,391	K_2Se	7,676	K_2Te	8,152
Rb_2S	7,65	Li_2O	4,628	Na_2O	5,561
K_2O	6,449	Rb_2O	6,755		

Антифлюоритовые структуры образуются, когда радиус аниона превышает радиус катиона. Полиэдрическое представление атомной структуры флюоритоподобным структурам (рис. 5.32). Структуры, кристаллизующиеся в структурном типе флюорита, а также химические соединения с антифлюоритовой кристаллической структурой приведены в табл. 5.18.

Структурный тип пирита FeS_2. Атомы железа в этой структуре расположены в позициях, соответствующих положениям шаров трехслойной плотнейшей упаковки. Атомы серы образуют пары («гантели»), направленные параллельно телесным диагоналям кубической элементарной ячейки.

Группа симметрии структуры пирита — $Pa\bar{3}$. В элементарной ячейке находятся четыре формульные единицы соединения.

Координаты атомов могут быть найдены из анализа правильных систем точек группы $Pa\bar{3}$. В элементарной ячейке пирита находится четыре атома железа и восемь атомов серы. Таким образом, атомы железа должны располагаться по 4-кратной правильной системе точек, а атомы серы — по 8-кратной. В группе $Pa\bar{3}$ имеются одна 8-кратная и две 4-кратные частные правильные

системы точек:

$$8\ \ c\ \ 3\ \ x,x,x;\ \tfrac{1}{2}+x,\tfrac{1}{2}-x,\bar{x};\ \bar{x},\tfrac{1}{2}+x,\tfrac{1}{2}-x;\ \tfrac{1}{2}-x,\bar{x},\tfrac{1}{2}+x;$$

$$\bar{x},\bar{x},\bar{x};\ \tfrac{1}{2}-x,\tfrac{1}{2}+x,x;\ x,\tfrac{1}{2}-x,\tfrac{1}{2}+x;\ \tfrac{1}{2}+x,x,\tfrac{1}{2}-x.$$

$$4\ \ b\ \ \bar{3}\ \ \tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2};\ \tfrac{1}{2},0,0,;\ 0,\tfrac{1}{2},0;\ 0,0,\tfrac{1}{2}.$$

$$4\ \ a\ \ \bar{3}\ \ 0,0,0;\ 0,\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2};\ \tfrac{1}{2},0,\tfrac{1}{2};\ \tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2},0.$$

Отожествляя атомы железа с шарами плотнейшей упаковки, мы получаем их координаты как координаты правильной системы точек 4 a. Восьмикратная правильная система точек этой группы одна, и ее мы принимаем за координаты атомов серы. Значение

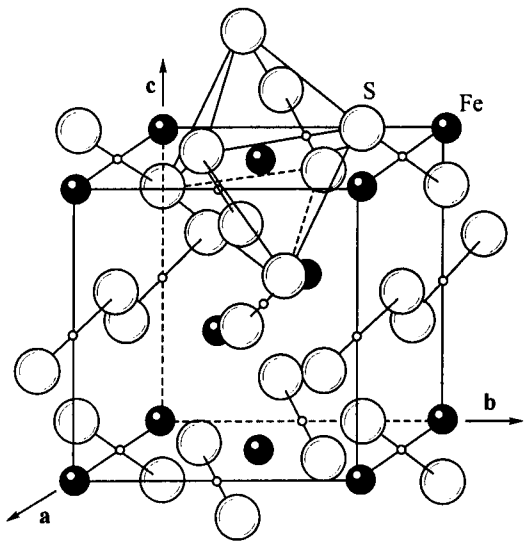


Рис. 5.33. Атомная структура элементарной ячейки пирита FeS_2:
Показан октаэдр из атомов серы, в центре которого находится атом железа

параметра x, как и в структуре рутила, нельзя определить из симметрийных или геометрических соображений. Оно должно быть определенно экспериментально. Из данных рентгеноструктурного анализа следует, что $x = 0,388 \approx 0,4$. На рис. 5.33 приведена модель элементарной ячейки структуры пирита. Атомы железа

находятся в октаэдрах, образованных атомами серы, координационное число железа — 6. Атомы серы координированы тремя атомами железа.

Таблица 5.19. **Химические соединения, кристаллизующиеся в структурном типе пирита FeS_2**

Соединение	a, Å	Соединение	a, Å	Соединение	a, Å
Структуры типа пирита					
MnS_2	6,107	$MnSe_2$	6,430	$MnTe_2$	6,951
FeS_2	5,417	NiS_2	5,676	$NiSe_2$	5,9604
$CoSe_2$	5,8611	RhS_2	5,585	$RhSe_2$	6,002
$RhTe_2$	6,441	RuS_2	5,58	$RuSe_2$	5,933
$RuTe_2$	6,372	$OsSe_2$	5,6075	$OsTe_2$	5,369
PtP_2	5,694	$PdAs_2$	5,982	$PtAs_2$	5,969
$PdSb_2$	6,452	$PtSb_2$	6,441	$AuSb_2$	6,660
$PtBi_2$	6,696				

5.12. Некоторые структурные типы соединений $A_mB_nC_k$

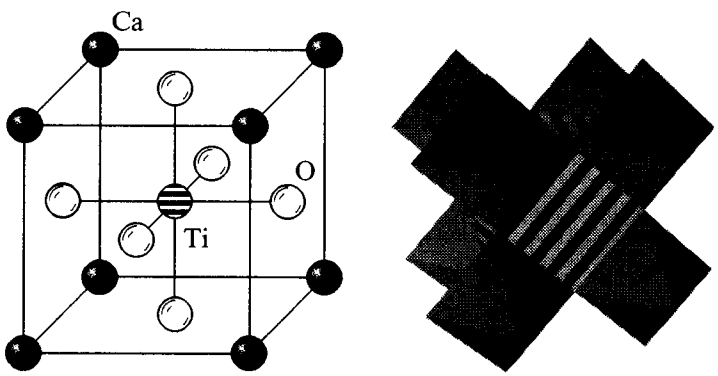
Структурный тип перовскита $CaTiO_3$. Если радиусы катионов и анионов приблизительно равны друг другу, то они вместе могут образовать плотнейшую упаковку. Если в структуре есть и другие атомы значительно меньших размеров, то они при этом будут размещаться в пустотах такой упаковки. Такая ситуация характерна для структуры перовскита $CaTiO_3$, где кислород и кальций имеют близкие ионные радиусы и образуют трехслойную плотнейшую упаковку. Атомы титана находятся в октаэдрических пустотах. Модель элементарной ячейки и полиэдрическая модель перовскита показана на рис. 5.34.

Пространственную группу симметрии перовскита $Pm3m$ можно получить как некоторую подгруппу группы симметрии «пустой» трехслойной упаковки $Fm3m$. Поскольку плотнейшую упаковку образуют теперь атомы хотя и близких, но все же разных радиусов, то решетка Бравэ структуры становится примитивной. Из рис. 5.34a видно, что на элементарную ячейку приходится один атом титана, один атом кальция и три атома кислорода, т. е. на элементарную ячейку перовскита приходится одна формульная единица. Из этого следует, что атомы кальция и титана располагаются по однократным правильным системам точек группы $Pm3m$, а атомы кислорода — по трехкратным:

$$\mathrm{Ti}\ \ 1\ \ a\ \ m3m\ \ 0,0,0.$$

Ca	1	b	$m3m$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$.
3O	3	d	$\frac{4}{m}mm$	$\frac{1}{2},0,0;\ 0,\frac{1}{2},0;\ 0,0,\frac{1}{2}$.

Полиэдрическое описание структуры перовскита можно произвести следующим образом. Координационный многогранник титана, как уже говорилось, — октаэдр. Поскольку атомы кальция вместе с атомами кислорода образуют трехслойную плотнейшую упаковку, то координационный многогранник кальция — куби-



а *б*

Рис. 5.34. Структура перовскита $CaTiO_3$: *а* — элементарная ячейка; *б* — полиэдрическая модель:

В центре элементарной ячейки находится атом титана, в вершинах элементарной ячейки — атомы кальция и в серединах граней — атомы кислорода

ческий кубоктаэдр (см. §5.8). Таким образом, полиэдрическая модель структуры перовскита представляет собой набор соединенных треугольными гранями кубических кубоктаэдров и октаэдров (см. рис. 5.34*б*).

Рентгеноструктурные исследования последних лет показали, что реальная кристаллическая структура $CaTiO_3$ имеет отклонения от кубической сингонии и поэтому называется «псевдокубической». Строго говоря, она всего лишь ромбическая с четырьмя формульными единицами на элементарную ячейку и с пространственной группой $Pcmn$. Однако описанная кубическая структура по традиции называется структурой перовскита и по-прежнему объединяет кристаллические структуры, принадлежащие к данному структурному типу.

В структурном типе перовскита кристаллизуются достаточно большое число химических соединений. Среди них наиболее известен титан бария $BaTiO_3$, который является кристаллом сег-

нетоэлектриком. При температуре выше 120 °C кристалл титаната бария имеет вышеописанную кубическую структуру с пространственной группой $Pm3m$. При понижении температуры в кристалле происходит сегнетоэлектрический фазовый переход, и структура искажается до тетрагональной пространственной группы $P4mm$. Искажения структуры титаната бария связаны, в основном, с небольшими смещениями атома титана вдоль оси Z, что и определяет тетрагональный характер понижения симметрии кристалла. Список химических соединений, кристаллизующихся хотя бы в одной фазе в структуре перовскита, приведен в табл. 5.20.

Таблица 5.20. **Химические соединения, кристаллизующиеся в структурном типе перовскита**

Соединение	a, Å	Соединение	a, Å
$SrTiO_3$	3,9080	$SrFeO_3$	3,869
$KTaO_3$	3,9885	$EuTiO_3$	3,905
$BaZrO_3$	4,1898	$BaSnO_3$	4,1167
$BaCeO_3$	4,397	$BaTiO_3$	3,992
$PbTiO_3$	3,9044	$PbZrO_3$	4,1585
$PbHfO_3$	4,136		

Структурный тип шпинели. Шпинели — это весьма распространенная в природе и обширная группа минералов. Важнейшими представителями этого структурного типа являются соединения с общей формулой $A^{II}B^{III}_2O_4$, где A^{II} — элементы Mg, Mn, Co, Ni, Cu и Zn, B^{III} — Al, Cr, Fe, а также Mn и Co. К шпинелям относятся также соединения с общей формулой $A^{IV}B^{II}_2O_4$, где A^{IV} — Ti, Sn, а B^{II} — Zn или Co.

Рассмотрим кристаллическую структуру обыкновенной (благородной) шпинели, которая является сложным окислом состава $MgAl_2O_4$. Атомы кислорода образуют трехслойную плотнейшую упаковку. Однако заполнение пустот атомами металла происходит таким образом, что две соседние элементарные ячейки «пустой» упаковки оказываются трансляционно неэквивалентными, т. е. закон заполнения пустот в двух соседних ячейках разный. Это приводит к значительному увеличению элементарной ячейки кристалла в целом по сравнению с элементарной ячейкой «пустой» трехслойной упаковки. Более того, для всех структур типа шпинели характерны более или менее заметные искажения симметрии структуры от идеализированной, которую мы описываем в качестве типичного представителя данного структурного типа. Характерной особенностью многих представителей этого структурного типа является статистическое распределение атомов металла

по позициям внутри элементарной ячейки. Такие структуры иногда называют структурами с неупорядоченным расположением атомов.

В кубической элементарной ячейке шпинели содержится 32 атома кислорода (т. е. 32 шара плотнейшей упаковки). В этом случае на элементарную ячейку приходится 32 октаэдрические и 64 тетраэдрические пустоты. Атомы алюминия в структуре шпинели занимают половину, т. е. 16 октаэдрических пустот, а атомы магния — 1/8 часть всех тетраэдрических пустот (т. е. 8).

Пространственная группа шпинели — $Fd\bar{3}m$. На элементарную ячейку приходится 8 формульных единиц $MgAl_2O_4$. Восемь атомов магния располагаются по 8-кратной частной правильной системе точек 8 a, 16 атомов алюминия — по 16-кратной правильной системе точек 16 d и 32 атома кислорода — по 32-кратной частной правильной системе точек 32 e. В сокращенном виде без учета атомов, получаемых трансляциями гранецентрированной F-решетки, координаты атомов шпинели можно представить в виде:

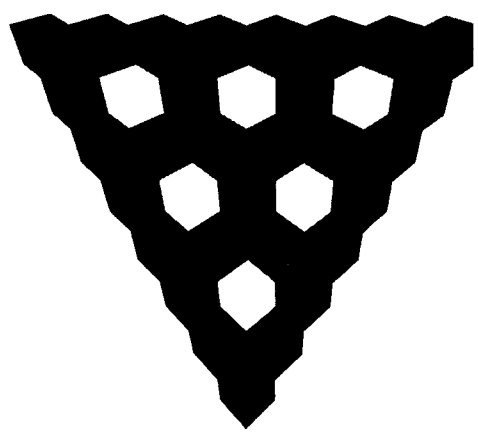


Рис. 5.35. Расположение октаэдров AlO_6 в структуре шпинели

$$
\begin{array}{llll}
\mathrm{Mg} & 8 & a & \bar{4}3m \quad 0,0,0;\ \ \frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}. \\
\mathrm{Al} & 16 & d & \bar{3}m \quad \frac{5}{8},\frac{5}{8},\frac{5}{8};\ \ \frac{5}{8},\frac{7}{8},\frac{7}{8};\ \ \frac{7}{8},\frac{5}{8},\frac{7}{8};\ \ \frac{7}{8},\frac{7}{8},\frac{5}{8}. \\
\mathrm{O} & 32 & e & 3m \quad x,x,x;\ \ x,\bar{x},\bar{x};\ \ \bar{x},x,\bar{x};\ \ \bar{x},\bar{x},x; \\
 & & & \quad \frac{1}{4}-x,\frac{1}{4}-x,\frac{1}{4}-x;\ \ \frac{1}{4}-x,\frac{1}{4}+x,\frac{1}{4}+x; \\
 & & & \quad \frac{1}{4}+x,\frac{1}{4}-x,\frac{1}{4}+x;\ \ \frac{1}{4}+x,\frac{1}{4}+x,\frac{1}{4}-x.
\end{array}
$$

Параметр x не может быть найден из геометрических или симметрийных соображений и может быть получен лишь экспериментально. Из данных рентгеноструктурного анализа известно, что величина $x = 3/8$.

Для получения координат всех атомов в элементарной ячейке мы должны для каждого атома получить еще три эквивалентных атома центрирующими трансляциями гранецентрированной решетки, добавляя к координатам каждого атома базис решетки Бравэ, т. е. компоненты векторов $1/2, 1/2, 0$; $1/2, 0, 1/2$; $0, 1/2, 1/2$.

На рис. 5.35 приведен фрагмент полиэдрической модели структуры шпинели — картина расположения октаэдров, занятых атомами алюминия в плоскости, перпендикулярной оси 3-го порядка. Атомную модель элементарной ячейки легко можно построить по приведенным выше координатам атомов.

Список химических соединений, которые кристаллизуются в структурном типе шпинели, приведен в табл. 5.21.

Таблица 5.21. **Химические соединения, кристаллизующиеся в структурном типе шпинели**

Соединение	a, Å	Соединение	a, Å	Соединение	a, Å
$MgAl_2O_4$	8,0808	MgV_2O_4	8,421	$MgCr_2O_4$	8,329
$MgFe_2O_4$	8,37	$MgCo_2O_4$	8,123	$MgRh_2O_4$	8,53
$MgGa_2O_4$	8,296	$MgIn_2O_4$	8,83	$TiMg_2O_4$	8,456
$TiMn_2O_4$	8,691	$TiCo_2O_4$	8,448	$TiZn_2O_4$	8,456
VMg_2O_4	8,403	$MnAl_2O_4$	8,285	$MnCr_2O_4$	8,44
$MnFe_2O_4$	8,59	$FeAl_2O_4$	8,10	$FeCr_2O_4$	8,42
$FeFe_2O_4$	8,3940	$CoAl_2O_4$	8,09	$CoCr_2O_4$	8,34
$CoFe_2O_4$	8,41	$CoCo_2O_4$	8,09	$NiAl_2O_4$	8,046
$NiCr_2O_4$	8,316	$NiFe_2O_4$	8,36	$ZnAl_2O_4$	8,087
ZnV_2O_4	8,400	$ZnCr_2O_4$	8,337	$ZnFe_2O_4$	8,437
$ZnCo_2O_4$	8,124	$CdCr_2O_4$	8,584	$CdFe_2O_4$	8,696
$CdGa_2O_4$	8,59	$CuAl_2O_4$	8,09	$CuCr_2O_4$	8,37
$CuFe_2O_4$	8,39	$CuCo_2O_4$	8,055		

Заметим, что мы привели лишь небольшое число структурных типов, базирующихся на принципе плотнейших упаковок. Однако в природе существует огромное число кристаллов, в частности, AX_2 и $A_mB_nC_k$, для которых характерны другие структурные типы.

5.13. Полиморфизм

В мире кристаллов весьма распространено явление, когда химический элемент или химическое соединение может существовать в разных кристаллических формах. Такое явление называется *полиморфизмом*, а соответствующие кристаллические модификации — *полиморфными модификациями*. Полиморфные модификации простых элементов принято также называть *аллотропными* (*или аллотропическими*) формами. Переход от одной модификации к другой происходит при определенном давлении и температуре в результате фазового перехода, и каждая полиморфная модификация является устойчивой лишь при определенных физико-химических условиях. Отметим, что понятие аллотропии более широкое, чем понятие полиморфизма. Так, явление аллотропии характерно не только для кристаллов, но и для других агрегатных состояний вещества.

Разные химические соединения могут иметь несколько полиморфных модификаций. Выше мы подробно рассмотрели две модификации сульфида цинка ZnS — вюрцит и сфалерит, более десяти модификаций имеет SiO_2 и др.

Очень большое количество кристаллических модификаций имеет карбид кремния SiC. На сегодняшний день известно более сотни разных структурных модификаций этого вещества. Одна из них кубическая, другие — гексагональные и ромбоэдрические. В каждой такой модификации мы имеем дело с плотнейшей упаковкой атомов углерода, в которой кремний занимает тетраэдрические пустоты. Существует большое разнообразие структур с разными числами слоев упаковки и законов заполнения пустот, что приводит к различным значениям параметра решетки c этих структур.

Полиморфные превращения, связанные с изменением взаимной ориентации плотноупакованных слоев, которые приводят к изменению параметра c при неизменных параметрах a и b, обычно называют *политипизмом*, а соответствующие модификации — *политипными модификациями* (*политипами*).

Итак, полиморфные модификации одного и того же вещества отличаются по структуре и по симметрии. Однако часто бывает, что при полиморфных превращениях меняется и тип химической связи. В таких случаях наблюдаются резкие различия физических свойств полиморфных модификаций.

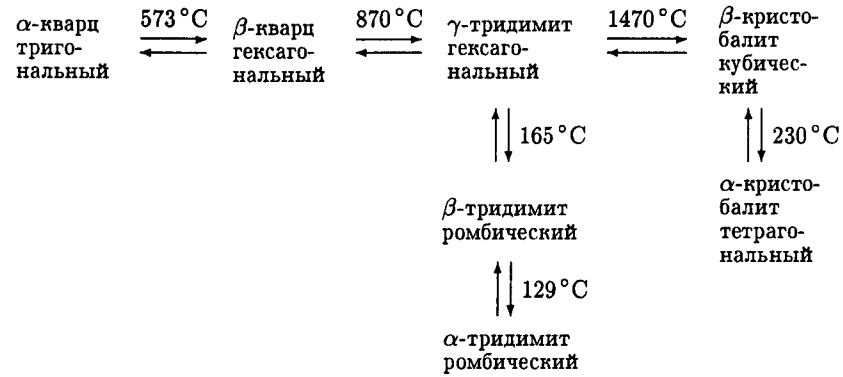
Рассмотрим некоторые характерные примеры полиморфизма.

Полиморфизм железа. Хорошо известны четыре кристаллические модификации железа, которые можно получить нагреванием или охлаждением кристалла по следующей схеме:

$$\alpha\text{-Fe} \underset{\text{до } 774\,^\circ\text{C}}{\overset{\text{от } 759\,^\circ\text{C}}{\rightleftarrows}} \beta\text{-Fe} \underset{\text{до } 917\,^\circ\text{C}}{\overset{\text{от } 875\,^\circ\text{C}}{\rightleftarrows}} \gamma\text{-Fe} \underset{\text{до } 1411\,^\circ\text{C}}{\overset{\text{от } 1401\,^\circ\text{C}}{\rightleftarrows}} \delta\text{-Fe}.$$

Полиморфные модификации α-, β- и δ-железа имеют объемноцентрированную кубическую структуру, а γ-Fe — кубическую гранецентрированную типа меди. α-модификация с ферромагнитной спиновой упорядоченность переходит в аналогичную объемноцентрированную кубическую структуру β-Fe, теряя при этом свои ферромагнитные свойства. Далее при повышении температуры она переходит в плотноупакованную структуру (γ-Fe) и при дальнейшем нагревании вновь возникает ОЦК структура δ-железа.

Полиморфные модификации кварца. Все кристаллы, имеющие химическую формулу SiO_2, обычно объединяют названием кремнезем. Хорошо известны модификации кремнезема, которые можно описать следующей схемой:



Кроме кристаллов, приведенных на схеме, известны еще несколько модификаций и политипов кремнезема. Так, например, в метеорит-

Таблица 5.22. **Полиморфные модификации кремнезема SiO_2**

Модификация	Пространственная группа	a, Å	b, Å	c, Å	Число формульных единиц Z
α-кварц	$P3_12$	4,9127	4,9127	5,40459	3
β-кварц	$P6_222$	4,999	4,999	5,457	3
α-тридимит	$Fmm2$	9,91	17,18	81,57	320
β-тридимит	$P\frac{6_3}{m}mc$	5,04	5,04	8,24	4
α-кристобалит	$P4_12_12$	4,9714	4,9714	6,9192	4
β-кристобалит	$Fd3m$	7,0317	7,0317	7,0317	8
Коэсит	$B\frac{2}{b}$	7,17	7,17	8,36	16
Стишовит	$P\frac{4_2}{m}nm$	4,1790	4,1790	2,6649	2
Волокнистая модификация	$Ibam$	4,72	8,36	5,16	4
Угол моноклинности кристалла коэсита близок к 120°					

ных кратерах были найдены возникшие под действием высоких температур и давлений коэсит и наиболее плотная модификация кремнезема со структурой типа рутила, ранее полученная лабораторным путем при 1200–1400 °C и давлении 160 кбар, — стишовит. Симметрия и параметры элементарной ячейки некоторых полиморфных модификаций кремнезема приведены в табл. 5.22.

Рассмотрение особенностей кристаллических структур некоторых полиморфных модификаций кремнезема удобнее начать с гексагонального β-кварца, который имеет пространственную группу симметрии $P6_222$ или $P6_422$. В элементарной ячейке при трех формульных единицах содержится 3 атома кремния и 6 атомов кислорода. Отсюда следует, что атомы кремния располагаются по 3-кратной частной правильной системе точек

пространственной группы, а атомы кислорода — по 6-кратной:

$$\begin{array}{llllll} \mathrm{Si} & 3 & c & 222 & \frac{1}{2},0,0;\ 0,\frac{1}{2},\frac{1}{3};\ \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{3}. \\ \mathrm{O} & 6 & j & 2 & x,2x,\frac{1}{2};\ 2\overline{x},\overline{x},\frac{5}{6};\ x,\overline{x},\frac{1}{6}; \\ & & & & \overline{x},2\overline{x},\frac{1}{2};\ 2x,x,\frac{5}{6};\ \overline{x},x,\frac{1}{6}. \end{array}$$

Значение параметра x определяется методом рентгеноструктурного анализа и оказывается для β-кварца равным 0,197. На рис. 5.36 приведена кристаллическая структура β-кварца.

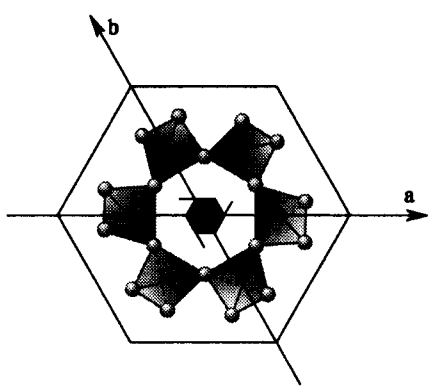


Рис. 5.36. Проекция атомной структуры β-кварца SiO_2 на плоскость XY:

Показанные на рисунке кремний-кислородные тетраэдры SiO_4 связаны друг с другом поворотом вокруг винтовой оси 6_2 и сдвигом параллельно оси Z на $c/3$

Основу атомной структуры β-кварца составляют кремний-кислородные тетраэдры SiO_4, т. е. координация атомов кремния в

структуре тетраэдрическая. Каждый атом кислорода является вершиной одновременно двух тетраэдров и, следовательно, связан одновременно с двумя атомами кремния. Следовательно, координация атомов кислорода — линейная, и координационное число равно 2.

В отличие от β-модификации, правый и левый α-кварц имеют пространственную группу $P3_121$ и $P3_221$. Элементарная ячейка α-кварца также (как и β-кварца) содержат три формульные единицы и, следовательно, 3 атома кремния и 6 атомов кислорода. Атомы кремния располагаются по 3-кратной частной правильной системе точек пространственной группы, а атомы кислорода — по 6-кратной общей:

$$\begin{array}{llllll} \mathrm{O} & 6 & c & 1 & x,y,z;\ \overline{y},x-y,\frac{1}{3}+z;\ y-x,\overline{x},\frac{2}{3}+z; \\ & & & & y,x,\overline{z};\ \overline{x},y-x,\frac{1}{3}-z;\ x-y,\overline{y},\frac{2}{3}-z. \\ \mathrm{Si} & 3 & b & 2 & x,0,\frac{5}{6};\ 0,x,\frac{1}{6};\ \overline{x},\overline{x},\frac{1}{2}. \end{array}$$

Основой структуры, как и в β-кварце, являются кремний-кислородные тетраэдры SiO_4. Каждый атом кислорода является одновременно вершиной двух тетраэдров (т. е. связан одновременно с двумя атомами кремния), и координация атомов кислорода — линейная. Структура α-кварца может быть представлена как структура β-кварца, подвергнутая небольшим искажениям в плоскости, перпендикулярной оси c.

Кристаллическая структура β-кристобалита принадлежит кубической сингонии с пространственной группой $Fd\overline{3}m$. В элементарной ячейке содержится 8 формульных единиц, следовательно, 8 атомов кремния должны располагаться по 8-кратной частной правильной системе точек, а 16 атомов кислорода — по 16-кратной частной правильной системе точек группы $Fd\overline{3}m$. Координаты атомов можно записать в виде

$$\begin{array}{llllll} \mathrm{Si} & 8 & a & \overline{4}3m & 0,0,0;\ 0,\frac{1}{2},\frac{1}{2};\ \frac{1}{2},\frac{1}{2},0;\ \frac{1}{2},0,\frac{1}{2}; \\ & & & & \frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4};\ \frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4};\ \frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4};\ \frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}. \\ \mathrm{O} & 16 & c & \overline{3}m & \frac{1}{8},\frac{1}{8},\frac{1}{8};\ \frac{1}{8},\frac{3}{8},\frac{3}{8};\ \frac{3}{8},\frac{1}{8},\frac{3}{8};\ \frac{3}{8},\frac{3}{8},\frac{1}{8}; \\ & & & & \frac{5}{8},\frac{5}{8},\frac{1}{8};\ \frac{5}{8},\frac{1}{8},\frac{5}{8};\ \frac{1}{8},\frac{5}{8},\frac{5}{8};\ \frac{5}{8},\frac{7}{8},\frac{3}{8}; \\ & & & & \frac{5}{8},\frac{3}{8},\frac{7}{8};\ \frac{1}{8},\frac{7}{8},\frac{7}{8};\ \frac{7}{8},\frac{5}{8},\frac{3}{8};\ \frac{7}{8},\frac{1}{8},\frac{7}{8}; \\ & & & & \frac{3}{8},\frac{5}{8},\frac{7}{8};\ \frac{7}{8},\frac{7}{8},\frac{1}{8};\ \frac{7}{8},\frac{3}{8},\frac{5}{8};\ \frac{3}{8},\frac{7}{8},\frac{5}{8}. \end{array}$$

Сравнивая полученные координаты атомов кремния с координатами атомов цинка и серы в структуре сфалерита (см. § 5.10), убеждаемся, что они совпадают, т. е. атомы кремния в β-кристобалите располагаются точно так же, как совокупность атомов цинка и серы в сфалерите. Атомы кислорода образуют тетраэдры, соединенные вершинами, и в этих тетраэдрах находятся атомы кремния. Структура β-кристобалита изображена на рис. 5.37.

Структура β-тридимита принадлежит гексагональной сингонии с пространственной группой $P\frac{6_3}{m}mc$. Атомы кремния находятся в том же положении, что и совокупность атомов цинка и

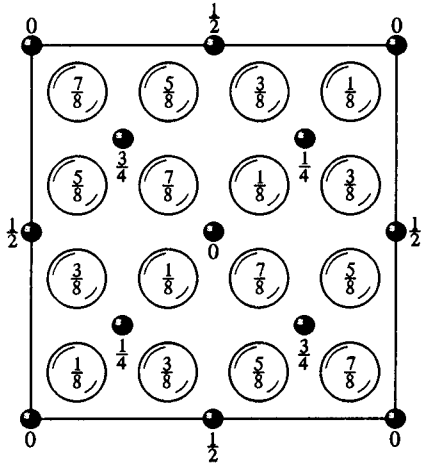


Рис. 5.37. Проекция элементарной ячейки β-кристобалита на плоскость (001)

серы в структуре вюрцита. Атомы кислорода образуют соединенные вершинами тетраэдры, в которых находятся атомы кремния. Читателю предлагается самостоятельно записать координаты атомов и картину заполненных полиэдров в данной структуре.

5.14. Кристаллические структуры аллотропных модификаций углерода

Атомы углерода вступают в химическую связь друг с другом посредством ковалентных связей. Огромное многообразие соединений, которое углерод образует с другими элементами, дополняется еще несколькими аллотропными модификациями самого этого элемента. В последние годы открыты новые аллотропные формы углерода, которые имеют широкие перспективы практического применения. Наиболее известными модификациями углерода являются алмаз и графит.

Алмаз — это классический пример кристалла с ковалентными связями. Каждый атом углерода связан с четырьмя соседними атомами, образуя систему правильных тетраэдров. С точки зрения характера химической связи к алмазу не применим принцип плотнейшей упаковки, однако обычно этим пренебрегают и описывают алмазоподобные структуры в терминах плотнейшей упаковки. В этом смысле структуру алмаза можно получить из структурного типа сфалерита, если считать, что атомы цинка и серы тождественны и представляют собой атомы углерода. Таким образом, в терминах плотноупакованных структур кристаллическую структуру алмаза можно условно представить в виде трехслойной плотнейшей упаковки, у которой занята половина тетраэдрических пустот, причем атомы-шары и атомы в пустотах тождественны.

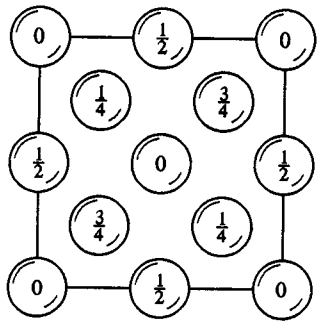


Рис. 5.38. Проекция элементарной ячейки алмаза на плоскость (001):

Числа показывают z-координаты атомов

Такой характер атомной структуры приводит к тому, что пространственная группа алмаза повышается до группы $Fd3m$ по сравнению с группой симметрии сфалерита $F\bar{4}3m$. Элементарная ячейка содержит 8 атомов углерода. Координаты атомов в структуре алмаза можно получить, или объединяя две 4-кратные правильные системы точек группы $F\bar{4}3m$, по которым располагаются атомы цинка и серы в структуре сфалерита, либо записывая координаты 8-кратной правильной системы точек группы $Fd3m$:

$$\text{C}\quad 8\quad a\quad \bar{4}3m\quad 0,0,0;\ \tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2},0;\ \tfrac{1}{2},0,\tfrac{1}{2};\ 0,\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2};$$
$$\tfrac{1}{4},\tfrac{1}{4},\tfrac{1}{4};\ \tfrac{3}{4},\tfrac{3}{4},\tfrac{1}{4};\ \tfrac{3}{4},\tfrac{1}{4},\tfrac{3}{4};\ \tfrac{1}{4},\tfrac{3}{4},\tfrac{3}{4}.$$

Как уже говорилось, координация каждого атома углерода — тетраэдрическая, и полиэдрическое представление структуры алмаза может быть приведено в виде чередующихся тетраэдров аналогично тому, как это было изображено в структуре сфалерита (см. рис. 5.28).

На рис. 5.38 приведена проекция элементарной ячейки алмаза на плоскость (001).

Несмотря на свою кажущуюся простоту, структура алмаза является до сих пор предметом исследований. Известно, например, что алмаз представляет собой метастабильную форму углерода, и его свойства медленно изменяются с течением времени. Ряд ав-

торов указывают на существование структурных разновидностей алмаза, которые отличаются по своим свойствам и морфологии.

Имеется несколько веществ, которые образуют атомные структуры, аналогичные структуре алмаза. В их числе кристаллы полупроводников — кремния и германия, а также одна из аллотропных модификаций олова (серое олово). Все эти кристаллы объединяются в структурный тип алмаза. Алмаз имеет параметр кубической элементарной ячейки $a = 3,5667$ Å, кремний — $5,4308$ Å, германий — $5,6773$ Å, серое олово — $6,489$ Å.

Известна гексагональная модификация алмаза — *лонсдейлит*. Его можно условно описать как двухслойную упаковку атомов углерода, в которой атомами же углерода заполнена половина тетраэдрических пустот. Другими словами, структуру лонсдейлита можно получить из структуры вюрцита, считая атомы цинка и серы атомами одного сорта.

Структура кристаллов *графита* отличается от атомной структуры алмаза по симметрии, по типу координации атомов и по химической связи. В отличие от структуры алмаза, где каждый атом углерода связан с четырьмя другими атомами и все связи эквивалентны (тетраэдрическая координация), в структуре графита каждый атом углерода имеет лишь трех ближайших соседей (треугольная координация).

Атомы углерода, координированные таким образом, образуют плоские сетки, при этом расстояние между ближайшими соседями равно приблизительно $1,42$ Å. Расстояние между ближайшими слоями, состоящими из плоских сеток, значительно больше и составляет около $3,40$ Å. Взаимодействие между слоями происходит посредством сил Ван-дер-Ваальса, поэтому отдельные слои могут сравнительно легко сдвигаться относительно друг друга. Следовательно, графит представляет собой типичную слоистую структуру, что и определяет коренное отличие его физических свойств от алмаза.

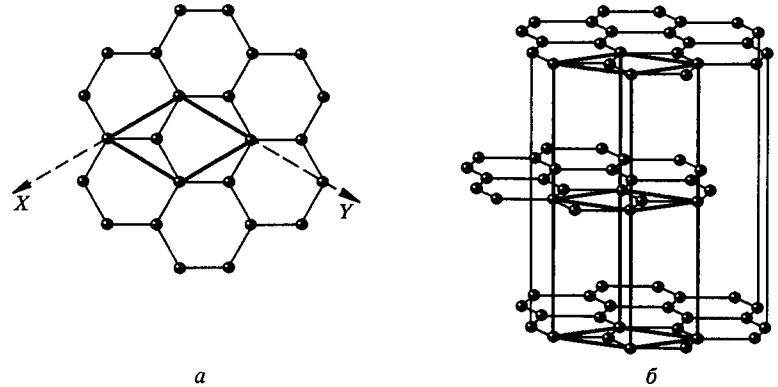
Существуют две политипические модификации графита — гексагональная и ромбоэдрическая. Атомная структура *гексагональной модификации графита* описывается пространственной группой $P6_3mc$ с четырьмя атомами, приходящимися на элементарную ячейку. Параметры ячейки составляют $a = b = 2,46$ Å, $c = 6,70$ Å. Атомы располагаются по двум двухкратным частным правильным системам точек группы $P6_3mc$:

$$\text{C}\quad 2\quad a\quad 3m\quad 0,0,0;\ \ 0,0,\frac{1}{2}.$$

$$\text{C}\quad 2\quad b\quad 3m\quad \frac{1}{3},\frac{2}{3},z;\ \ \frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2}+z,$$

где величина $z = 0,01$.

Структуру можно представить упаковкой одинаковых гексагональных слоев, показанных на рис. 5.39. Атомы в каждом слое принадлежат двум сортам, у которых незначительно отличаются



а *б*

Рис. 5.39. Атомная структура гексагонального графита:

а — расположение атомов углерода в слоях; *б* — упаковка слоев в кристалле. Выделена элементарная ячейка

координаты z. Упаковка состоит их двух слоев, третий трансляционно повторяет первый и т. д. Слои структуры графита (с координацией атомов, равной трем), строго говоря, являются не плоскими сетками, а несколько «гофрированными».

Структура *ромбоэдрической модификации графита* имеет гексагональную элементарную ячейку с параметрами $a = 2,46$ Å, $c = 10,06$ Å, содержит шесть атомов в элементарной ячейке и описывается пространственной группой $R\bar{3}m$. Атомная структура также состоит из слоев, показанных на рис. 5.39*а*, однако их упаковка отличается от упаковки в гексагональном графите. В ромбоэдрической модификации период повторяемости слоев по оси Z (направленной вдоль вектора **c**) увеличен за счет того, что теперь лишь четвертый слой повторяет первый (рис. 5.40).

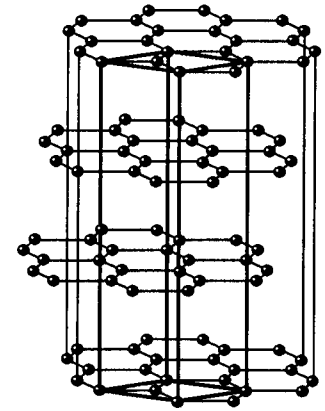


Рис. 5.40. Атомная структура ромбоэдрического графита:

Выделена элементарная ячейка

В последние годы были синтезированы кристаллы новых аллотропных форм углерода. Одной из таких форм является линейный полимер углерода — *карбин*, строение которого описывается формулой $(\ldots -\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\ldots)_n$.

Кристаллы карбина были получены в виде микрокристаллических включений в углеродистые материалы. Их атомная структура характеризуется гексагональной элементарной ячейкой с параметрами $a = 5,08$ Å, $c = 7,80$ Å. Ячейка содержит три углеродные цепочки, расположенные параллельно оси Z, причем в пределах ячейки в каждой цепочке находятся шесть атомов углерода. В настоящее время имеются данные более, чем о десяти модификациях карбина, которые различаются, в основном, параметрами элементарных ячеек. Эти различия объясняются различными видами отклонений углеродных цепочек от прямолинейной формы в кристалле. Наряду с карбином есть сведения о других кристаллах аллотропных модификаций углерода.

В 1998 г. группой физиков под руководством одного из авторов была открыта новая аллотропная форма кремния, аналогичная по своему атомному строению карбину. Эта форма получила название *силицин*.

5.15. Фуллерены, фуллериты, фуллериды. Углеродные нанотрубки

Методом масс-спектрометрии в 1985 г. было обнаружено, что при лазерном испарении графита в струе гелия образуются устойчивые молекулы, состоящие из большого четного числа атомов углерода. Наиболее простые молекулы содержат 60 атомов. Обнаружены молекулы углерода с 70-ю и с большим количеством атомов. Исследования показали, что форма молекул C_{60} оказалась сходной с футбольным мячом или с ячеистыми куполами, спроектированными знаменитым американским архитектором Бакминстером Фуллером, за что обнаруженные молекулы углерода были названы *фуллеренами*. Этим термином называют вещества, содержащие молекулы C_{60} и другие с большим количеством атомов углерода. Молекулы фуллеренов в виде малой примеси присутствуют даже в обычной саже.

При комнатной температуре молекулы C_{60} могут образовывать кристаллы красноватого цвета с кубической гранецентрированной решеткой. Были получены также кристаллы, состоящие из молекул C_{70} и других аналогичных. Эти кристаллы получили название *фуллеритов*.

Молекулы C_{60}, C_{70} и другие аналогичные могут образовывать кристаллы вместе с другими химическими элементам и радикалами. Такие кристаллы обычно называют *фуллеридами*. В кристаллах фуллеритов и фуллеридов отдельные молекулы притягиваются друг к другу ван-дер-ваальсовыми силами (подобно притяжению плоских слоев в структуре графита). Фуллерены и фуллериты являются новой аллотропной модификацией углерода.

Молекулы фуллеренов обладают точечной симметрией икосаэдрической группы Y_h. Атомы в простейшей молекуле C_{60} занимают вершины многогранника, который представляет собой комбинацию частных простых форм икосаэдрической группы Y_h: икосаэдра и правильного пентагондодекаэдра (рис. 5.41). Эта комбинация простых форм имеет грани двух типов: 20 6-угольников (грани икосаэдра) и 12 правильных 5-угольников (грани додекаэдра). Оси 5-го порядка проходят через центры 5-угольных граней. Через центры 6-угольных граней, каждая из которых окружена тремя 5-угольниками, проходят оси 3-го порядка, поэтому 6-угольники, вообще говоря, не являются правильными. Оси 2-го порядка проходят через середины ребер, разделяющих два смежных 6-угольника.

Ориентация граней молекулы C_{60} описывается индексами граней простых форм икосаэдрической сингонии. Как в § 3.6, направим оси системы координат вдоль трех взаимно перпендикулярных осей 2-го порядка. Тогда индексы граней многогранника,

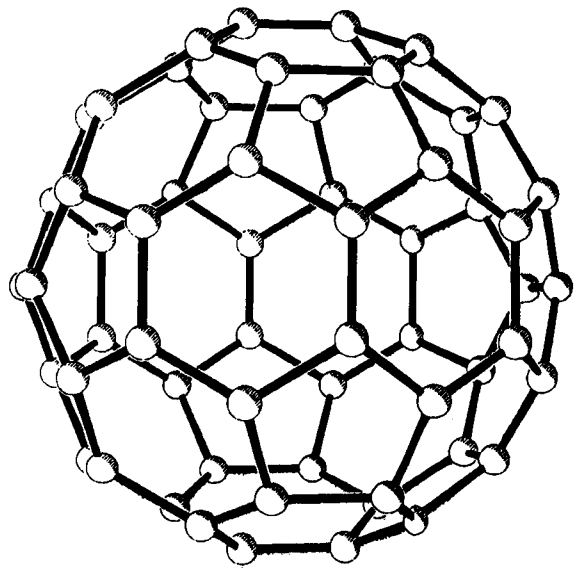


Рис. 5.41. Молекула фуллерена C_{60} как комбинация икосаэдра и правильного пентагондодекаэдра, которой можно описать данную молекулу

описывающего молекулу фуллерена C_{60}, будут совпадать с индексами соответствующих осей симметрии точечной икосаэдрической группы Y_h. Иначе говоря, в данной ортогональной установке индексы граней совпадают с индексами граней икосаэдра и правильного пентагондодекаэдра, приведенными в § 3.6.

Ребра многогранника, представленного на рис. 5.41, изображают межатомные связи в молекуле фуллерена C_{60}. Можно заметить, что в молекуле существуют связи двух типов: связь первого типа является общей стороной двух 6-угольных граней (так называемая связь 6–6), связь второго типа — общая сторона 5-угольника и 6-угольника (так называемая связь 5–6). Экспериментальные исследования показали, что длины связей несколько различаются. Следует заметить, что все атомы в молекуле C_{60} находятся в симметрично-эквивалентных положениях, т. е. представляют собой частную орбиту (правильную систему точек) группы Y_h с собственной симметрией C_S. Каждый атом углерода имеет трех ближайших соседей, связанных с ними одной связью 6–6 с длиной 1,44 Å и двумя связями 5–6 длиной 1,39 Å, т. е. координационное число атомов углерода равно 3.

Молекула фуллерена может быть приближенно характеризована сферой, описанной около нее. Все точки положения атомов (вершины многогранника) находятся на одинаковом расстоянии R от геометрического центра молекулы, которое равно радиусу описанной сферы. Для молекулы C_{60} радиус $R = 3,57$ Å. Квантовомеханические расчеты показали, что валентные электроны атомов почти равномерно распределены по сферическому слою с радиусом R и толщиной примерно $8a_0$, где a_0 — боровский радиус, равный 0,529 Å. Экспериментально установлено, что в центре молекулы C_{60} имеется практически свободная от электронов полость радиусом около $2a_0$. Данная особенность делает молекулы фуллерена уникальным средством для упаковки и транспортировки отдельных атомов и молекул.

Молекулы C_{60} обладают особой химической устойчивостью и механической прочностью. В опытах, где поток молекулы C_{60} разгонялся до скорости 30 000 км/ч и направлялся на стальную стену, молекулы фуллерена не разрушались. Для сравнения заметим, что кристаллы фуллеритов не отличаются большой прочностью. Ван-дер-ваальсова связь, объединяющая молекулы фуллерена в кристаллической решетке, является относительно слабой. Слабость межмолекулярных связей выражается большой величиной ван-дер-ваальсового радиуса молекулы C_{60}, который согласно результатам экспериментов составляет 5,1–5,25 Å.

Простейшим представителем кристаллов фуллеритов является структура, состоящая из молекул C_{60}, которые расположены в узлах гранецентрированной кубической решетки с параметром элементарной ячейки $a = 14,17$ Å. Аппроксимация молекул сферами дает трехслойную плотнейшую упаковку молекул фуллерена.

Рассмотрим элементарную ячейку кристалла фуллерита, образованного молекулами C_{60}. Если молекулы фуллерена аппроксимированы сферами, то точечная симметрии элементарной ячейки

описывается группой O_h. Учтем, что собственная симметрия молекулы — Y_h, и найдем точечную группу симметрии элементарной ячейки кристалла фуллерита, пользуясь принципом Кюри. Пусть ориентация всех молекул элементарной ячейки одинакова и такова, что четыре оси 3-го порядка групп Y_h и совпадают с осями

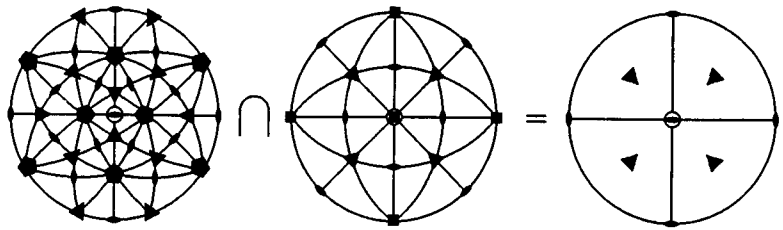


Рис. 5.42. Пересечение стереографических проекций элементов симметрии точечных групп $Y_h \cap O_h$

3-го порядка группы симметрии элементарной ячейки O_h. Тогда пересечение точечных групп Y_h и O_h даст группу T_h:

$$Y_h \cap O_h = T_h, \tag{5.5}$$

в чем можно убедиться, рассматривая пересечение стереографических проекций элементов симметрии данных точечных групп (рис. 5.42).

Это значит, что пространственная группа симметрии кристалла фуллерита может принадлежать классу T_h. Из рис. 5.42 видно, что при данной взаимной ориентации оси 4-го и 3-го порядков группы O_h совпадают с тремя осями 2-го и четырьмя осями 3-го порядков группы Y_h соответственно.

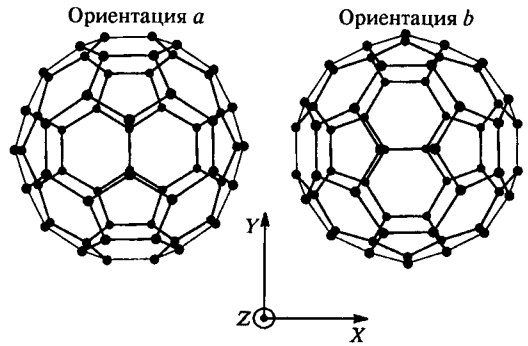


Рис. 5.43. Две возможные ориентации молекулы C_{60} в кубической кристаллической решетке

Реализовать данное размещение молекул C_{60} в гранецентрированной кубической решетке можно способами, изображенными на

рис. 5.43. Для описания симметрии кристалла фуллерита удобно использовать ортогональную систему координат, оси которой направлены вдоль элементарных трансляций кубической решетки. При этом три из 15-ти осей 2-го порядка молекул будут параллельны осям системы координат. Относительно выбранной системы координат ориентации молекул, приведенные на рис. 5.43, характеризуются, в соответствии с § 3.6, следующими направлениями осей симметрии молекул C_{60}:

(a) ось 3-го порядка: [111]
ось 2-го порядка: [001]
ось 5-го порядка: $[1\tau 0]$

(b) ось 3-го порядка: [111]
ось 2-го порядка: [001]
ось 5-го порядка: $[\tau 10]$.

В ходе дальнейшего описания симметрии кристаллов фуллеритов ориентации (a) и ($б$) будем называть «крайними» положениями, в соответствии с принятыми в специальной литературе.

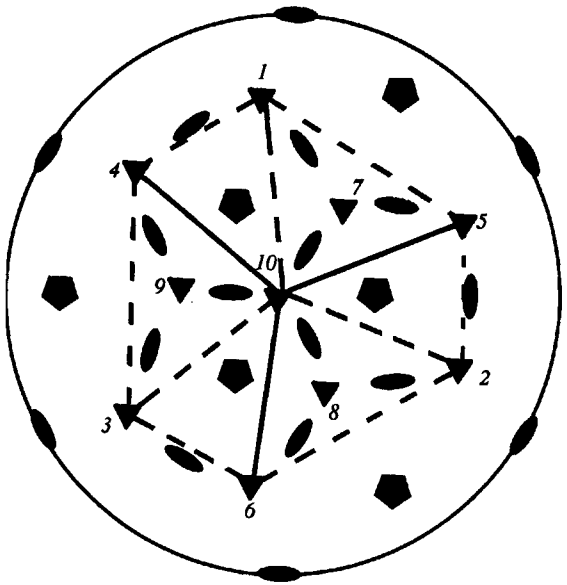


Рис. 5.44. Взаимное расположение осей симметрии точечной группы Y_h на стереографической проекции:

Плоскость проекций расположена перпендикулярно оси 3-го порядка, обозначенной номером *10*

Переход из положения (a) в положение (b) может быть описан поворотом молекулы C_{60} вокруг оси 3-го порядка с направлением $\{111\}$, т. е. вокруг пространственной диагонали октанта выбранной системы координат.

Переход из положения (a) в положение (b) осуществляется поворотом вокруг оси 3-го порядка с направлением [111]. Схематично эти переходы удобно проиллюстрировать с помощью стереографической проекции элементов симметрии точечной группы Y_h, если плоскость проекций расположить перпендикулярно направлению [111]. Ось 3-го порядка, совмещенную с направлением [111], обозначим номером *10* (рис. 5.44). Из рис. 5.44 следует, что оси 3-го порядка с номерами от *1* до *9* по их ориентации относительно оси с номером *10* можно условно разделить на два подмножества. Шесть из этих осей (с номерами от *1* до *6*) образуют с осью *10* углы, равные наименьшему углу между осями 3-го порядка точечной группы T_h, т. е. $\approx 70°31'44''$ (см. § 2.8). Оси с номерами *7*, *8*, *9* расположены относительно оси с номером *10* под углом, вдвое большим наименьшего угла между осями 2-го и 3-го порядков в точечной группе Y_h. Согласно § 2.12, этот угол приблизительно равен $41°48'38''$.

Положим для определенности, что при ориентации (a) с направлениями $[\bar{1}11]$, $[1\bar{1}1]$, $[11\bar{1}]$ совпадают оси с номерами *1*, *2*, *3*

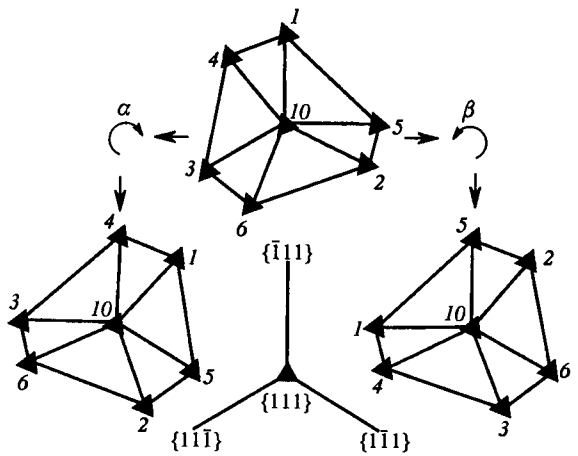


Рис. 5.45. Стереографические схемы переходов между «крайними» ориентациями молекулы C_{60} в кубической решетке:

Пронумерованы оси 3-го порядка. Поворот реализуется вокруг оси с номером *10*

соответственно. При переходе к ориентации (b) с направлениями $[\bar{1}11]$, $[1\bar{1}1]$, $[11\bar{1}]$ будут совмещены оси с номерами *4*, *5*, *6*. На рис. 5.45 видно, что этот переход может реализоваться поворотом

вокруг оси с номером *10* на угол α по часовой стрелке или поворотом вокруг той же оси на угол β в обратном направлении. Используя формулу косинусов сферической тригонометрии (см. § 2.12), можно вычислить, что угол $\alpha \approx 44°28'39''$. Из симметрии взаиморасположения осей 3-го порядка группе Y_h следует, что угол $\beta = 2\pi/3 - \alpha \approx 75°31'21''$.

При этом повороте происходит совмещение других осей 2-го порядка группы Y_h с осями координат выбранной ортогональной системы.

Помимо «крайних» положений (a) и (b), молекула C_{60} может находиться относительно осей кубической системы координат в некоторых других положениях, которые называются «промежуточными». В любом из этих положений только одна из десяти осей 3-го порядка молекулы C_{60} совпадает с пространственной диагональю кубической решетки, в узлах которой расположены геометрические центры молекул фуллерена. Ни одна из осей 2-го порядка молекулы не совпадает по направлению с ребрами кубической элементарной ячейки решетки. При этом, однако, три оси 2-го порядка молекулы, которые расположены в плоскости, перпендикулярной направлению {111}, получают направления типа {110}. «Промежуточные» положения молекул могут быть получены из «крайних» положений (a) и (b) поворотами вокруг осей {111} на углы $\alpha/2 \approx 22,23°$ или $\beta/2 \approx 37,76°$. Таких «промежуточных» положений восемь, так как повороты могут быть реализованы относительно любой из четырех осей {111}. Два возможных промежуточных положения приведены на рис. 5.46. При такой ориентации молекул C_{60} относительной кубической решетки пересечение точечных групп Y_h и O_h даст группу D_{3d}.

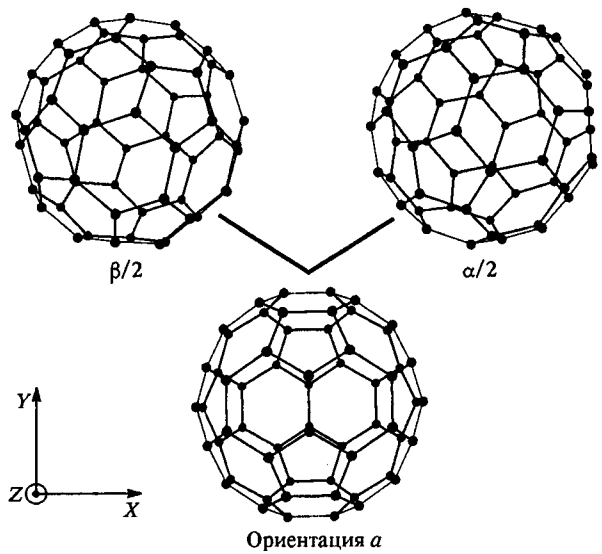


Рис. 5.46. Взаимная ориентация молекул фуллерена в «крайнем» и двух «промежуточных» положениях в кубической решетке

Рассмотрим различные пространственные группы симметрии кристаллов фуллеритов, в которых могут реализоваться структуры фуллеритов.

1. Молекулы C_{60} располагаются по узлам гранецентрированной кубической решетки, т. е. находятся в точках с координатами $0,0,0$; $1/2,1/2,0$; $1/2,0,1/2$; $0,1/2,1/2$. Каждая элементарная ячейка содержит четыре молекулы C_{60}. Все молекулы имеют одинаковую ориентацию и расположены в одном из крайних положений (a) или (b). Таким образом, реализуются две разновидности структур с пространственной группой $Fm\bar{3}$ (рис. 5.47).

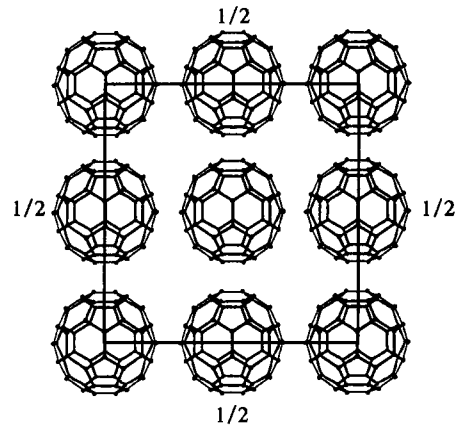


Рис. 5.47. Элементарная ячейка фуллерита с пространственной группой симметрии $Fm\bar{3}$

2. Четыре молекулы C_{60} также располагаются в узлах гранецентрированной кубической решетки, причем каждая молекула находится в одном из крайних положений (a) или (b). Но в этом варианте упаковки взаимная ориентация молекул такова, что образуется структура с примитивной кубической решеткой, принадлежащей пространственной группе $Pm\bar{3}$.

3. Молекулы C_{60} также располагаются в кубической элементарной ячейке в точках с координатами $0,0,0$; $1/2,1/2,0$; $1/2,0,1/2$; $0,1/2,1/2$ и находятся уже в промежуточных ориентациях. Пусть при этом молекулы имеют хотя и различную, но согласованную ориентацию. Для описания таких структур удобно изображать молекулы фуллерена сферой со стрелкой, соединяющей центры со-

седних 5- и 6-угольных граней. Молекулы в вершинах и центрах граней элементарной ячейки связаны симметрическими операциями скользящего отражения и винтового поворота 2-го порядка. Сохранение кубической симметрии возможно при двух способах формирования элементарной ячейки, которые дают структуры с пространственной симметрией $Pa\bar{3}$ и $Pn\bar{3}$. Различие этих двух

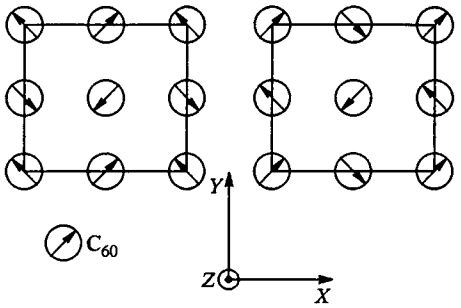


Рис. 5.48. Элементарные ячейки фуллерита с пространственными группами симметрии $Pa\bar{3}$ и $Pn\bar{3}$

структур заключается лишь в положении (ориентации) плоскости скользящего отражения (рис. 5.48).

4. Пусть молекулы C_{60} находятся в промежуточных положениях с различной и несогласованной ориентацией. В этом случае, когда кубическая симметрия является нарушенной, возможно построить структуры с некубической симметрией. В частности, может реализоваться ромбоэдрическая симметрия. При этом у молекулы C_{60} и ромбоэдрической элементарной ячейки будут совпадать ось симметрии 3-го порядка и три плоскости отражения. Данная структура имеет пространственную симметрию $R\bar{3}m$.

5. С повышением температуры возникает динамически разупорядоченная фаза фуллерита. Молекулы C_{60} остаются в узлах гранецентрированной кубической ячейки, но при этом совершают некоррелированное вращение. В этом случае элементом структуры следует полагать не отдельные атомы, а молекулу, аппроксимированную сферой. Тогда симметрия структуры повышается до пространственной группы $Fm3m$.

6. При более низких температурах может стабилизироваться структура статического беспорядка. Молекулы C_{60} в узлах гранецентрированной кубической ячейки занимают определенные, но различные ориентации. В таких структурах сочетается трансляционная упорядоченность центров молекул фуллерена с ориентационным беспорядком этих молекул. Эти структуры называют «дискретными ориентационными стеклами».

Фазовый переход: динамический ориентационный беспорядок–порядок растянут в широком температурном интервале, в котором возможны модуляционные структуры с длинными периодами.

Обобщая, мы можем сказать, что основным элементом фуллеренов и других атомных структур, построенных на их базе, является слой атомов углерода — некоторая поверхность, выложенная 5- и 6-угольниками с атомами в вершинах, которые имеют координацию, равную 3. В случае фуллеренов такая поверхность имеет замкнутую форму, близкую к сферической.

В последние годы были получены структуры, в которых графитовый слой образует протяженные структуры в виде полого цилиндра. Такие структуры были названы *углеродными нанотрубками*. Материалы на их основе отличаются большим разнообразием физико-химических свойств и поэтому считаются перспективными для решения различных практических задач.

Открытие углеродных нанотрубок тесно связано с открытием фуллеренов. В процессе отработки технологии получения фуллеренов было обнаружено, что в результате распыления графита в электрической дуге или в мощном лазерном пучке, наряду с молекулами фуллерена образуются протяженные структуры, представляющие собой свернутые в однослойную или многослойные трубки графитовые слои. Диаметр таких трубок обычно составляет единицы нанометров, длина же их на несколько порядков превышает диаметр и достигает десятков микрометров. Очень часто нанотрубки состоят из нескольких графитовых слоев, либо «навитых» на одну ось, либо вложенных один в другой. Расстояние между слоями практически всегда составляет величину, близкую 3,4 Å, что близко к расстояниям между слоями в кристалле графита. Нанотрубки обычно заканчиваются полусферической головкой, структура которой может быть представлена как искаженная половина молекулы фуллерена. Однако довольно часто встречаются нанотрубки с открытыми концами. С точки зрения атомной структуры углеродные нанотрубки сочетают в себе свойства молекулы и одномерного твердого тела и в этой связи могут рассматриваться как некоторое промежуточное состояние вещества.

Нанотрубки обладают высокой механической прочностью. Нить диаметром 1 мм, состоящая из нанотрубок, может удержать груз в 20 тонн, хотя плотность этого материала вдвое меньше плотности алюминия.

Нанотрубки с бездефектной структурой являются хорошими проводниками тока. Наблюдаемая максимальная плотность тока в нанотрубках при комнатной температуре превышает на два порядка достигнутую плотность тока в сверхпроводниках. Геометрические искажения структуры стенок придают нанотрубкам полупроводниковые и вентильные свойства. В настоящее время из

нанотрубок уже изготавливаются полевые транзисторы, что обещает новый этап в развитии наноэлектроники.

5.16. Изоморфизм. Морфотропия

Под *изоморфизмом* традиционно понимали наличие у кристаллов разных химических соединений близкой по форме внешней огранки при почти равных углах между гранями с одинаковыми кристаллографическими индексами. Это явление было открыто в 1819 г. Митчерлихом, который обнаружил, что кристаллы KH_2PO_4, $(NH_4)H_2PO_4$ и KH_2AsO_4, имеющие разный химический состав, имеют одну и ту же внешнюю огранку и близкие углы между аналогичными гранями. Множество химических соединений, которые дают взаимно изоморфные кристаллы, часто называют *изоморфным рядом.*

Явление изоморфизма широко распространено среди природных минералов и среди искусственно получаемых химических соединений. Известны весьма длинные изоморфные ряды, например ряд квасцов: $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $KAl(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $(NH_4)Ga(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $CsRh(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и др.

В ходе развития кристаллографии было установлено, что сходство внешней огранки изоморфных кристаллов является проявлением сходства их атомного строения. С точки зрения атомной структуры изоморфными называются взаимно изоструктурные кристаллы химических веществ (элементов или соединений) с аналогичными химическими формулами и одинаковыми типами химических связей.

Одним из важнейших случаев проявления изоморфизма является образование кристаллических твердых растворов (изоморфных смесей), в структурах которых происходит взаимное замещение атомов, ионов, молекул или других атомных фрагментов, близких по размерам и свойствам. *Твердыми растворами* (или *смешанными кристаллами*) называются гомогенные физические смеси двух или более веществ, находящиеся в кристаллическом состоянии. В качестве примера образования смешанных кристаллов рассмотрим кристаллы эпсомита $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и моренозита $NiSO_4 \cdot 7H_2O$. Оба кристалла принадлежат к ромбической сингонии с пространственной группой $P2_12_12_1$. Параметры элементарных ячеек для этих кристаллов составляют:

для эпсомита $a = 11,87$ Å, $b = 12,0$ Å, $c = 6,86$ Å;
для моренозита $a = 11,80$ Å, $b = 12,0$ Å, $c = 6,81$ Å.

Кристаллы этих веществ являются изоструктурными, и их элементарные ячейки отличаются лишь тем, что ионы магния взаимозамещаются ионами никеля. Ионные радиусы обоих металлов близки друг к другу.

Кристаллы $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ бесцветны, а кристаллы $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ имеют темную изумрудно-зеленую окраску. Смешивая в разной пропорции растворы этих солей и выращивая из них кристаллы, можно получить образцы с окраской от слегка зеленоватой до столь же густо окрашенной, что и кристаллы $NiSO_4 \cdot 7H_2O$. Это говорит о том, что можно получить смешанные кристаллы практически с любым соотношением обоих веществ.

Изоморфные смешанные кристаллы не следует путать с двойными солями. Например, смешанный кристалл $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ не эквивалентен соединению $MgNiSO_4 \cdot 14H_2O$. В кристаллической структуре двойной соли $MgNiSO_4 \cdot 14H_2O$ находится одинаковое число атомов магния и никеля, тогда как в смешанном кристалле количество ионов Mg и Ni могут находиться в разных пропорциях. Для того чтобы отличать смешанные кристаллы от двойных солей, их обозначают особым образом. Если количество ионов магния превышает количество ионов никеля, то записывают $(Mg,Ni)SO_4 \cdot 7H_2O$ (почти бесцветные кристаллы). Напротив, при преобладании ионов никеля формула для данного смешанного кристалла запишется в виде $(Ni,Mg)SO_4 \cdot 7H_2O$ (кристаллы с густой окраской). Таким образом, в настоящее время термин «изоморфизм» используется для обозначения двух близких, но не совсем тождественных понятий. Первое из них — близость структуры и внешней огранки кристаллов различного (но близкого) химического состава, второе — явление взаимозамещения атомов в твердых растворах.

Таблица 5.23. **Кристаллические структуры химических соединений с общей формулой $M^{II}CO_3$**

Соединений	Радиус катиона, Å	a, Å	b, Å	c, Å	α
Структурный тип кальцита, пространственная группа $R\bar{3}c$, $Z = 2$					
$MgCO_3$	0,71	5,646			48°0′
$CoCO_3$	0,78	5,71			48°02′
$ZnCO_3$	0,83	5,680			48°26′
$MnCO_3$	0,91	5,85			47°18′
$CdCO_3$	0,99	6,11			47°24′
$CaCO_3$ (кальцит)	1,04	6,365			46°07′
Структурный тип арагонита, пространственная группа $Pmcn$, $Z = 4$					
$CaCO_3$ (арагонит)	1,04	4,959	7,968	5,741	
$SrCO_3$	1,20	5,107	8,414	6,029	
$PbCO_3$	1,26	5,195	8,436	6,152	
$BaCO_3$	1,38	5,314	8,904	6,430	

Иногда изоморфизм проявляется на таких веществах, которые мало сходны по своему химическому составу. Примером этого могут служить кальцит $CaCO_3$ и чилийская селитра (азотнокислый натрий) $NaNO_3$. Оба эти соединения (а также ряд других веществ, приведенных в табл. 5.23) кристаллизуются в *структурном типе кальцита.* Для этих кристаллов характерна пространственная группа $R\bar{3}c$, вытянутая ромбоэдрическая ячейка с двумя формульными единицами. Атомы кальция и углерода располагаются по 2-кратным правильным системам точек, а атомы кислорода — по 6-кратной частной правильной системе точек группы $R\bar{3}c$:

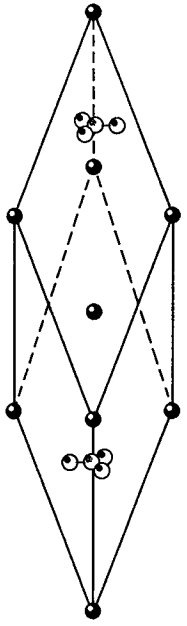


Рис. 5.49. Элементарная ячейка кальцита

$$\begin{array}{llll} \text{Ca} & 2\ b\ \bar{3} & 0,0,0; & \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}. \\ \text{C} & 2\ a\ 32 & \frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}; & \frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}. \\ \text{O} & 6\ e\ 2 & x,\frac{1}{2}-x,\frac{1}{4}; & \frac{1}{2}-x,\frac{1}{4},x; \quad \frac{1}{4},x,\frac{1}{2}-x; \\ & & \bar{x},\frac{1}{2}+x,\frac{3}{4}; & \frac{1}{2}+x,\frac{3}{4},\bar{x}; \quad \frac{3}{4},\bar{x},\frac{1}{2}+x. \end{array}$$

Параметр x определяется экспериментально, и его значение равно $0,257$.

На рис. 5.49 приведена кристаллическая структура кальцита и показана координация атомов кальция — октаэдрическая и атомов углерода — треугольная. В кристаллах кальцита кальций — двухвалентен, в азотнокислом натрии натрий — одновалентен. Тем не менее, в обеих структурах эти атомы одинаково координированы.

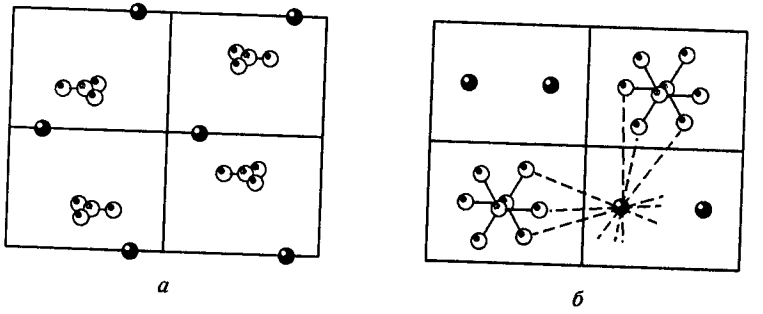
Кальцит и селитра не могут образовывать смешанных кристаллов, однако если на свежесколотую грань кристалла кальцита поместить каплю насыщенного раствора селитры, то будет наблюдаться рост кристаллов селитры, ориентированных определенным образом по отношению к кристаллографическим направлениям грани кальцита. Такой ориентированный рост называется *эпитаксией.*

Итак, изоморфизм и изоструктурность имеют место в том случае, если замещающие друг друга атомные группировки в изоморфных кристаллах близки по химическому составу и не выходят за некоторые пределы по своим размерам. Если в ряду соединений эти пределы перейдены, то изоморфизм исчезает. При этом происходит резкое, но закономерное изменение атомной структуры и внешней формы в ряду изоморфных кристаллов. Это явление называется *морфотропией.* В качестве примера рассмотрим

кристаллы химических соединений с общей формулой $M^{II}CO_3$, где M^{II} — двухвалентный в данном соединении металл. В табл. 5.23 приведены характеристики кристаллических структур с данной химической формулой.

Из таблицы видно, что эти соединения образуют два изоморфных ряда, границей которых является кристалл $CaCO_3$. Размер иона кальция, по-видимому, определяет предел изоморфного замещения ионов в данных структурах. При этом соединение $CaCO_3$ может кристаллизоваться в двух полиморфных модификациях — в виде кристаллов кальцита и арагонита.

Для структурного типа арагонита характерна ромбическая элементарная ячейка с четырьмя формульными единицами. Пространственная группа арагонита в литературе обычно приводится в нестандартной установке $Pmcn$ (в стандартной устоновке $Pnma$). Из рис. 5.50 видно, что атомы кальция, а следовательно, и их координационные полиэдры расположены приблизительно по гексагональному закону. Расстояния Ca–O в элементарной ячейке арагонита увеличены по сравнению со структурой кальцита, что



а *б*

Рис. 5.50. Расположение атомов в элементарной ячейке арагонита $CaCO_3$: Плоскость чертежа совпадает с узловой плоскостью (100) (*а*) и с узловой плоскостью (001) (*б*)

приводит к увеличения координационного числа от 6 до 9 (координационный многогранник — сильно искаженный кубоктаэдр). Радикалы CO_3 лежат в плоскости (001).

5.17. Твердые растворы

Как мы уже видели выше, изоморфизм тесно связан с явлением растворимости в твердом состоянии, т. е. с образованием *твердых растворов.* Рассмотрим это явление более подробно на примере системы медь–золото. Эти металлы обладают схожими химическими свойствами, кристаллизуются в одном структурном типе меди (параметры кубической элементарной ячейки соста-

вляют соответственно $a_{Cu} = 3,615$ Å, $a_{Au} = 4,078$ Å) и их атомные радиусы не сильно отличаются друг от друга ($r_{Cu} = 1,28$ Å, $r_{Au} = 1,44$ Å). Структура кристаллов золота, к которому добавляют некоторое количество меди, в целом не меняется. Атомы золота образуют трехслойную плотнейшую упаковку, однако часть их статистически заменена атомами меди. По мере увеличения количества меди параметр элементарной ячейки такого кристалла уменьшается и стремится к соответствующему значению для чистого кристалла меди. Говорят, что сплавы меди и золота образуют *непрерывную область твердых растворов замещения.*

Подчеркнем еще раз, что в описываемом случае пространственная группа смешанного кристалла не изменяется по сравнению с группой симметрии исходных кристаллов $Fm3m$, следовательно, атомы меди и золота располагаются по одной правильной системе точек. В пределах одной элементарной ячейки, конечно, уже нельзя говорить о симметрии $Fm3m$, поскольку точки, занятые атомами меди и золота, уже симметрично не эквивалентны. Однако в целом статистически структура с большой точностью может быть описана группой симметрии плотнейшей упаковки. Такие твердые растворы называются *неупорядоченными.* В неупорядоченных твердых растворах вероятность обнаружить атом одного сорта в разных точках правильной системы есть постоянная величина, не зависящая от конкретной точки правильной системы, но зависящая от концентрации компонент.

Неупорядоченные твердые растворы обозначаются следующим образом. Пусть в соединении AB атомы A могут замещаться атомами C, атомная доля которых равна x. Тогда такой твердый раствор будет описываться формулой $A_{1-x}C_xB$. При этом все соединения с данной формулой $A_{1-x}C_xB$ будут изоструктурны друг другу, а также соединениям AB и CB, которые получаются при $x = 0$ и $x = 1$.

Изучение атомной структуры твердых растворов позволило установить, что непрерывную область твердых растворов могут образовывать не только изоструктурные соединения. Большую роль играют также размеры атомов, образующих твердый раствор. Большинство ионных, ковалентных и металлических элементов образуют непрерывную область твердых растворов, если их соответствующие радиусы различаются не более, чем на 15 %.

При таких небольших различиях параметров элементарных ячеек компонент твердого раствора параметр элементарной ячейки линейно зависит от концентрации входящих в раствор веществ. Такая зависимость называется *законом Вегарда.* На рис. 5.51 приведены зависимости параметра элементарной ячейки от концентрации для ряда твердых растворов.

При некоторых условиях неупорядоченное распределение разных атомов по позициям одной правильной системы точек в неупорядоченном твердом растворе может замениться *упорядоченным.* Как правило, упорядочение твердых растворов сопровождается понижением симметрии кристалла–твердого раствора. Например, при отжиге сплава CuAu при температуре около 400 °C статистическое распределение атомов по одной правильной системе сменяется упорядоченным распределением по двум правильным системам точек. При упорядочении твердого раствора состава CuAu

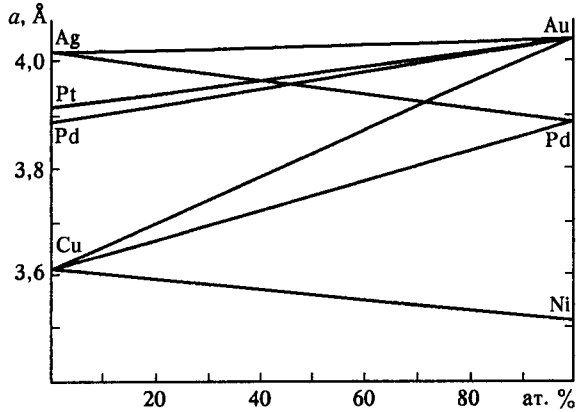


Рис. 5.51. Закон Вегарда для твердых растворов:

Параметры элементарных ячеек твердых растворов линейно зависят от концентрации

атомы меди и золота попеременно занимают слои, перпендикулярные оси 4-го порядка пространственной группы симметрии трехслойной упаковки $Fm3m$ (рис. 5.52*б*). При этом исчезают оси 4-го порядка, параллельные этим слоям, и структура становится тетрагональной с пространственной группой симметрии $P\frac{4}{m}mm$.

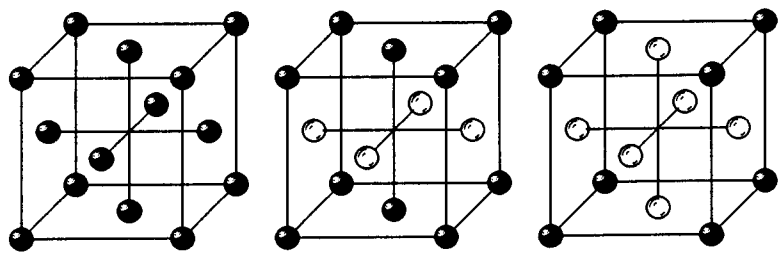


Рис. 5.52. Элементарные ячейки твердых растворов: неупорядоченного твердого раствора CuAu (*а*), упорядоченного твердого раствора CuAu (*б*) и упорядоченного твердого раствора Au_3Cu (*в*)

Если стехиометрический состав твердого раствора описывается формулой Au_3Cu, то статистическое распределение атомов при

упорядочении заменяется на закономерное распределение атомов золота и меди с группой симметрии $Pm3m$. Каждый сорт атомов располагается по своей правильной системе точек этой группы (рис. 5.52*в*).

Если размеры атомов в твердом растворе различаются достаточно сильно, то могут образовываться *твердые растворы внедрения*. При этом если атомы одного соединения (растворителя) уложены в кристалле по закону плотнейшей упаковки, то атомы другой компоненты с меньшими радиусами обычно встраиваются в пустоты.

Характерным примером твердого раствора внедрения является сталь — твердый раствор внедрения углерода в железе. Если атомы железа образуют трехслойную плотнейшую упаковку (γ-железо), а атомы углерода расположены в пустотах, то такая сталь называется *аустенит*. При низких температурах возникает твердый раствор углерода в α-железе (*феррит*). При этом максимальное содержание углерода не превышает $0,06\,\%$. При некоторых условиях углерод может раствориться в α-железе с образованием другого твердого раствора — *мартенсита*. Эта фаза может содержать до $1,6\,\%$ углерода. При этом возникают искажения исходной кубической структуры α-железа, и твердый раствор становится тетрагональным с отношением параметров элементарной ячейки $c/a = 1,07$.

Поскольку атомы растворяющегося вещества располагаются в пустотах плотнейших упаковок, постольку их размеры должны быть близки к размерам соответствующих пустот. Это объясняет тот факт, что твердые растворы внедрения чаще всего образуют атомы H, B, N, C, имеющие небольшие радиусы.

При небольшой концентрации растворимого элемента твердые растворы внедрения, как правило, неупорядочены. Однако при достаточно большой концентрации внедряемые атомы могут занимать все пустоты одного типа и располагаться по правильной системе точек пространственной группы кристалла-растворителя. Такие упорядоченные твердые растворы внедрения иногда называют *структуры внедрения*. Примером такой структуры могут служить структуры соединений ScN, ScP, YP, LaN, LaP, LaAs и LaBi. У названных веществ атомы металла образуют плотнейшую кубическую упаковку, а атомы неметалла занимают все октаэдрические пустоты, в результате чего образуется структурный тип NaCl.

Если внедренные атомы занимают часть пустот и при этом твердый раствор упорядочен, то симметрия кристалла может понижаться, и внедренные атомы располагаются по правильной системе точек пространственной подгруппы группы симметрии кристалла-растворителя.

Если атомов растворимого вещества недостаточно, чтобы заполнить все позиции правильной системы точек пространственной группы, то заполнение может происходить и статистически с сохранением симметрии кристалла-растворителя. Тогда говорят о *твердом растворе вычитания*, а их кристаллические структуры обычно называют дефектными. Твердые растворы вычитания особенно характерны для интерметаллических соединений и сплавов.

5.18. Основные положения кристаллохимии органических соединений

Выделение кристаллов органических соединений в отдельную кристаллохимическую группу определяется особенностями их химического состава и химических связей в этих кристаллах. Как правило, кристаллические структуры органических соединений *молекулярные*, т. е. кристалл состоит из молекул, внутри которых связи между атомами ковалентные. Молекулы же внутри элементарной ячейки связаны значительно более слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Довольно часто между молекулами имеют место не только ван-дер-ваальсовы, но и водородные или промежуточные связи, которые являются более прочными по сравнению с ван-дер-ваальсовыми. Это нередко приводит к образованию цепочечных или слоистых структур. Аналогично устроены кристаллы многих металлоорганических соединений.

Строение самих органических молекул определяется ковалентными связями между атомами внутри молекулы, причем длины связей хорошо описываются суммой ковалентных радиусов атомов с учетом валентности и «нецелочисленности» связи. Если взаимодействие между атомами разных молекул ван-дер-ваальсово (ненаправленное), то условием минимума потенциальной энергии взаимодействия молекул является максимально плотное заполнение молекулами кристаллического пространства. Это условие называется *принципом плотной упаковки*.

По аналогии с плотнейшими упаковками можно аппроксимировать молекулу некоторым геометрическим телом, вообще говоря, сложной формы, которая определяется ван-дер-ваальсовыми радиусами атомов, расположенных по «краям» молекулы. Из этих же соображений можно ввести несколько характерных расстояний, определяющих размеры такого тела. Тогда принцип плотной упаковки может быть сформулирован как принцип максимального числа касаний, описывающий молекулу геометрического тела со своими соседями.

Хотя молекулы органических соединений часто имеют очень сложное строение, их центры масс или самые симметричные точки образуют сравнительно несложные конфигурации. Низкосимме-

тричные молекулы, как правило, образуют кристаллические структуры, принадлежащие триклинной, моноклинной и ромбической сингониям. Высокосимметричные молекулы, близкие по своей форме к сферической, могут образовывать кристаллы тетрагональной, гексагональной и кубической сингоний. При этом размеры молекул определяют величины параметров элементарных ячеек кристаллов.

Очень часто структуры кристаллов органических соединений можно рассматривать как плотные упаковки слоев. В пределах слоя молекула, как правило, имеет шесть ближайших соседей. В данном случае имеется аналогия с плотнейшей упаковкой шаров-атомов в плотноупакованных структурах металлов и благородных газов. На рис. 5.53 приведена упаковка молекул трифенилбензола в слое.

Слои с плотной упаковкой молекул накладываются друг на друга, и при этом каждая молекула может иметь 12 ближайших соседей. К сожалению, ввиду большого различия в форме, размерах и

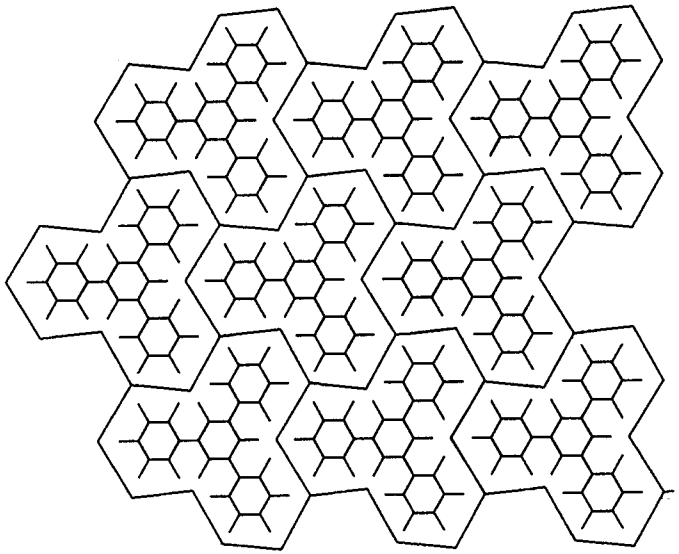


Рис. 5.53. Упаковка молекул трифенилбензола $C_6H_3(C_6H_5)_3$ в одном слое: Каждая молекула имеет шесть ближайших соседей, т. е. можно считать, что ее координационное число равно 6

симметрии молекул принцип плотной упаковки молекул не является столь же удобным для описания и анализа кристаллических структур, как принцип плотнейшей упаковки в кристаллохимии неорганических соединений. Более наглядным и удобным является описание структуры молекулярного кристалла как совокупно-

сти орбит пространственной группы симметрии кристалла, где в качестве элементов орбиты выступают молекулы одинакового химического состава. Если число одинаковых (конгруэнтных) молекул в элементарной ячейке совпадает с кратностью общей правильной системы точек пространственной группы, то молекулы в структуре представляют собой общую или нехарактеристическую орбиту пространственной группы. При этом не накладывается никаких ограничений на собственную симметрию молекул и на ее положение относительно элементов симметрии пространственной группы. Если число молекул в элементарной ячейке больше кратности общей правильной системы точек, то тогда мы имеем число орбит больше одной.

При количестве молекул на элементарную ячейку, меньшем, чем кратность общей правильной системы точек, молекулы в структуре образуют частную или частную нехарактеристическую орбиту. В этом случае каждая молекула должна иметь некоторую собственную симметрию, которую можно описать некоторой точечной группой симметрии. Точечная группа собственной симметрии молекулы, вообще говоря, может быть и некристаллографической, т. е. содержать оси симметрии пятого и более высоких порядков. Это не противоречит доказанной в гл. 2 теореме об операциях симметрии кристаллического пространства, так как ограничения на операции симметрии относятся лишь к операциям симметрии бесконечной кристаллической решетки и не распространяются на конечные молекулы в кристалле.

Для классификации структур молекулярных кристаллов можно пользоваться понятием *структурный класс*, понимая под ним множество молекулярных кристаллов с одинаковой пространственной группой симметрии, в которой молекулы расположены по равному количеству общих или одинаковых частных орбит. Структурные классы удобно описывать с помощью символов, которые включают в себя символ пространственной группы, число молекул (формульных единиц) в элементарной ячейки и подгруппу стабилизатора молекулы (в скобках). Если молекула располагается по общей или нехарактеристической орбите пространственной группы G, то стабилизатор представляет собой тривиальную подгруппу. Если орбита частная или частная нехарактеристическая, то стабилизатор является точечной подгруппой G, преобразующей каждую молекулу в себя. Так, например, символ $P2_1, Z = 2(1)$ означает, что две молекулы в элементарной ячейке кристалла располагаются по общей орбите правильной системы точек пространственной группы $P2_1$ и при этом, естественно, имеют тривиальную группу собственной симметрии. Символ $P\bar{4}2_1m, Z = 2(mm2)$ означает, что в кристаллах, принадлежащих этому структурному классу, в элементарной ячейке содержатся две молекулы с соб-

ственной симметрией $mm2$, которые представляют собой частную орбиту пространственной группы $P\bar{4}2_1m$.

В качестве примера приведем кристаллическую структуру гексахлорбензола C_6Cl_6, структурный класс $P\frac{2_1}{b}$, $Z = 2(\bar{1})$. Как видно из символа структурного класса, в моноклинной элементарной ячейке кристалла данного соединения имеется две молекулы с симметрией $\bar{1}$, которые представляют собой частную орбиту пространственной группы $P\frac{2_1}{b}$, причем центры инверсии пространственной

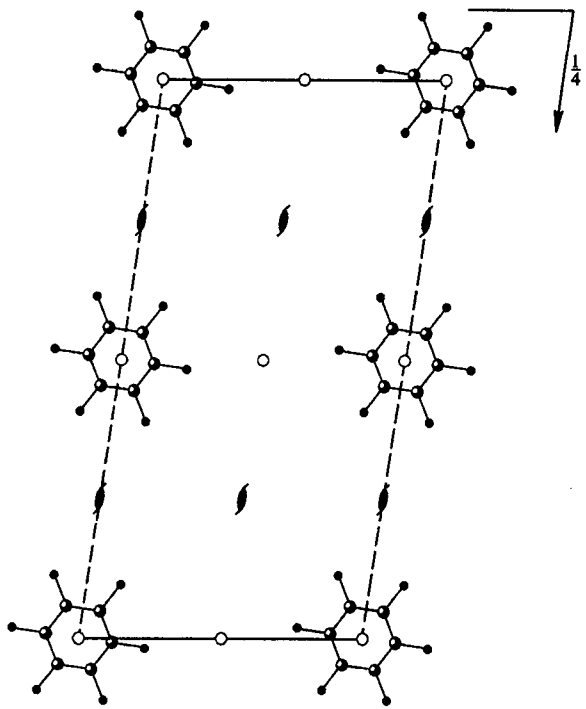


Рис. 5.54. Кристаллическая структура гексахлорбензола C_6Cl_6:
Более светлыми шариками обозначены атомы углерода, темными — атомы хлора

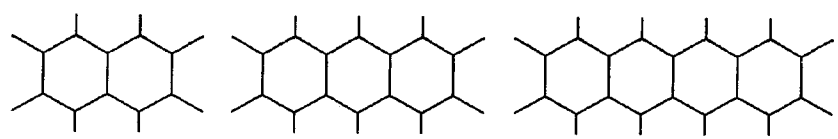
группы и точечной группы собственной симметрии молекул совпадают. Параметры элементарной ячейки $a = 8,08$ Å, $b = 16,65$ Å, $c = 3,87$ Å, $\gamma = 117,0°$. На рис. 5.54 приведена проекция структуры на плоскость (001).

Молекулы с простой химической формулой часто являются симметричными, однако с усложнением химического состава симметрия молекул, как правило, понижается, и они могут стать полностью асимметричными. Собственная симметрия молекул оказывает влияние на упаковку и симметрию всей кристаллической структуры в целом. Асимметричные молекулы не могут образовывать частные орбиты пространственных групп и кристаллизуются, как правило, в низших сингониях, пространственные группы которых бедны частными орбитами. При упаковке асимметричных молекул предпочтительными являются пространственные группы, которые допускают наиболее плотную упаковку асимметричных элементов своих орбит. Принцип плотной упаковки требует, чтобы асимметричные молекулы располагались таким образом, чтобы «выступы» одной молекулы размещались в «углублениях» соседних молекул. Такому взаимному расположению молекул способствуют элементы симметрии с параллельными трансляционными компонентами — скользящие плоскости и винтовые оси.

Для полностью асимметричных молекул наиболее вероятными с точки зрения наиболее плотной упаковки являются пространственные группы $P\bar{1}$, $P2_1$, $P\frac{2_1}{b}$, $Pca2_1$, $Pna2_1$ и $P2_12_12_1$. Для молекул с симметрией $\bar{1}$ наиболее вероятными группами являются $P\bar{1}$, $P\frac{2_1}{b}$, $B\frac{2_1}{b}$ и $Pbca$. При этом в пространственной группе $P\frac{2_1}{b}$ кристаллизуется более 30 % кристаллов органических соединений, состоящих из молекул одного сорта.

Проиллюстрировать понижение симметрии кристалла при усложнении образующих кристалл молекул можно на примере ряда нафталин $C_{10}H_8$–антрацен $C_{14}H_{10}$–тетрацен $C_{18}H_{12}$–пентацен–$C_{22}H_{14}$–гексацен $C_{26}H_{16}$.

Схематически молекулы нафталина, антрацена и тетрацена можно представить в следующем виде:



В табл. 5.24 приведены кристаллографические характеристики для указанного ряда кристаллов. Кристаллические структуры нафталина и антрацена близки друг другу. Близки и параметры элементарной ячейки. Обе структуры описываются одинаковыми пространственными группами симметрии и принадлежат структурному классу $P\frac{2_1}{b}$, $Z = 2(\bar{1})$. Кристаллы, молекулы которых имеют четыре и более ароматических ядер, принадлежат уже триклинной пространственной группе симметрии, и их структурный класс описывается символом $\bar{1}$, $Z = 2(1)$.

Несмотря на то, что большинство кристаллов органических соединений кристаллизуются в низкосимметричных пространственных группах, существуют и отдельные высокосимметричные органические кристаллы. Это происходит в тех случаях, когда мо-

лекулы, образующие кристалл, имеют высокую симметрию и приблизительно изометрическую форму, подходящую для выполнения условий наиболее плотной упаковки. Так, например, молекула гексаметилентетрамина $C_6H_{12}N_4$ имеет группу собственной симметрии $\bar{4}3m$, а соответствующий кристалл имеет пространственную группу симметрии $I\bar{4}3m$. Следовательно, кристаллы гексаметилентетрамина принадлежат структурному классу $I\bar{4}3m$, $Z = 2(\bar{4}3m)$.

Таблица 5.24. **Кристаллографические данные для ряда линейных конденсированных ароматических соединений**

Параметры элементарной ячейки	Вещество				
	Нафталин $C_{10}H_8$	Антрацен $C_{14}H_{10}$	Тетрацен $C_{18}H_{12}$	Пентацен $C_{22}H_{14}$	Гексацен $C_{26}H_{16}$
a, Å	8,66	11,16	13,53	16,01	18,4
b, Å	8,24	8,56	7,90	7,90	7,9
c, Å	6,00	6,04	6,03	6,06	6,1
α, град	90,0	90,0	100,3	101,9	102,7
β, град	90,0	90,0	86,3	85,8	83,6
γ, град	122,9	124,7	113,2	112,6	112,3
Простр. группа	$P\frac{2_1}{b}$	$P\frac{2_1}{b}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$

Кристаллы органических кристаллов так же, как и неорганические, могут существовать в полиморфных модификациях. Однако в отличие от неорганических кристаллов полиморфные модификации одного и того же вещества различаются не структурой молекул, а их взаимным расположением. Чаще всего это наблюдается в кристаллах, молекулы которых связаны между собой водородными связями. Примером полиморфизма в мире органических кристаллов может служить, гидрохинон $OH{\cdot}C_6H_4{\cdot}OH$, который имеет три полиморфные модификации.

5.19. Кристаллические структуры комплексных и металлоорганических соединений

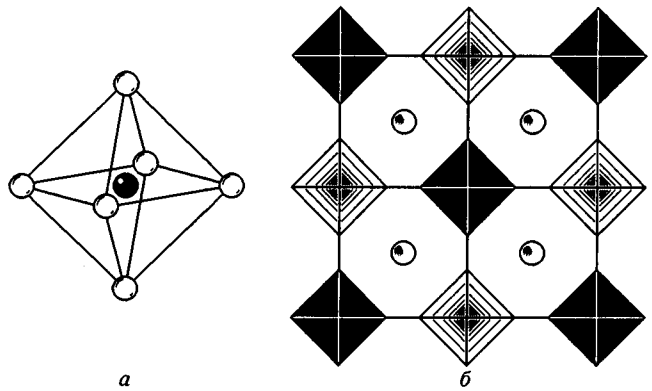
В *комплексных соединениях* всегда имеется устойчивая группировка атомов, состоящая из центрального атома — комплексообразователя и окружающих его неметаллических атомов — лигандов. Эта группировка атомов называется *комплексом* и обычно в обозначениях заключается в квадратные скобки. Связи между атомами внутри комплекса более сильные, чем между соседними комплексами.

Центральный атом комплекса, как правило, является атомом металла, при этом его координационное число обычно больше его

формальной валентности. Комплекс в целом может быть как электрически нейтральным, так и иметь заряд. Если комплекс не имеет заряда, то взаимодействие между различными комплексами в кристалле чаще всего ван-дер-ваальсово, и такой кристалл является молекулярным.

В комплексных соединениях на одну формульную единицу может приходиться несколько комплексов. Следует различать двухядерные, трех- и более многоядерные комплексные соединения, в которых комплексы соединены друг с другом общим атомом (так называемом «мостиком»).

Наиболее распространена в таких структурах октаэдрическая координация центрального атома (координационное число 6). В качестве примера кристаллических структур такого типа рассмотрим структуру K_2PtCl_6. В водном растворе это вещество диссоциирует на три иона: $2K^+$ и $[PtCl_6]^{2-}$. Связь между атомами Pt и Cl в комплексе преимущественно ковалентная, а между K и $[PtCl_6]^{2-}$ — ионная. Кристаллы K_2PtCl_6 принадлежат к кубической сингонии (пространственная группа $Fm3m$) с четырьмя формульными единицами на элементарную ячейку. Атомная структура может быть



а *б*

Рис. 5.55. Строение аниона $[PtCl_6]$ (*а*) и проекция элементарной ячейки кристалла $K_2[PtCl_6]$ на плоскость (001) (*б*):

Показано взаимное расположение атомов калия и октаэдров $[PtCl_6]$. Центры более темных октаэдров лежат в плоскости $z = 0$, более светлых — в плоскости $z = 1/2$

описана, исходя из структуры флюорита CaF_2. Позиции, в которых в структуре флюорита находились атомы кальция, здесь занимает октаэдрический комплексный анион $[PtCl_6]^{2-}$, а позиции атома фтора заняты атомами калия (рис. 5.55).

Как уже говорилось, атом платины координирован шестью атомами хлора. Ион калия окружен 12 атомами хлора, находящимися в четырех группах $[PtCl_6]$. Анион $[PtCl_6]^{2-}$ соседствует с восемью катионами K^+, находящимися в вершинах куба.

Структуру, подобную K_2PtCl_6, имеют достаточно большое количество кристаллов, в частности, сложных галогенидов. Они приведены в табл. 5.25.

Таблица 5.25. **Химические соединения, кристаллизующиеся в структурном типе K_2PtCl_6**

Соединение	a, Å	Соединение	a, Å	Соединение	a, Å
$K_2[SiF_6]$	8,174	$(NH_4)_2[SiF_6]$	8,353	$Rb_2[SiF_6]$	8,463
$Cs_2[SiF_6]$	8,885	$Rb_2[TiCl_6]$	9,942	$Cs_2[TiCl_6]$	10,239
$Cs_2[GeF_6]$	9,17	$Cs_2[GeCl_6]$	10,23	$Rb_2[ZrCl_6]$	10,198
$Cs_2[ZrCl_6]$	10,428	$Tl_2[SiF_6]$	8,580	$K_2[SnCl_6]$	10,003
$(NH_4)_2[SnCl_6]$	10,058	$Rb_2[SnCl_6]$	10,198	$Cs_2[SnCl_6]$	10,368
$Tl_2[SnCl_6]$	9,990	$(NH_4)_2[SnBr_6]$	10,70	$Rb_2[SnBr_6]$	10,85
$Cs_2[SnBr_6]$	11,01	$Rb_2[SnI_6]$	11,62	$Cs_2[SnI_6]$	11,65
$(NH_4)_2[PbCl_6]$	10,155	$Rb_2[PbCl_6]$	10,215	$Cs_2[PbCl_6]$	10,437
$K_2[NiF_6]$	8,124	$K_2[PdCl_6]$	9,76	$(NH_4)_2[PdCl_6]$	9,83
$Rb_2[PdCl_6]$	10,015	$Cs_2[PdCl_6]$	10,18	$K_2[PdBr_6]$	9,94
$(NH_4)_2[PdBr_6]$	9,97	$Rb_2[PdBr_6]$	10,27	$Cs_2[PdBr_6]$	10,66
$K_2[OsCl_6]$	9,748	$K_2[OsBr_6]$	10,51	$(NH_4)_2[IrCl_6]$	9,89
$K_2[PtCl_6]$	9,744	$(NH_4)_2[PtCl_6]$	9,854	$Rb_2[PtCl_6]$	9,904
$Cs_2[PtCl_6]$	10,212	$Tl_2[PtCl_6]$	9,775	$Cs_2[PtBr_6]$	10,67

Рассмотрим теперь комплексные соединения, у которых лиганды органические (т. е. соединения углерода, которые могут также содержать атомы водорода, азота, кислорода, серу, селен, теллур, фосфор, мышьяк, кремний и бор). Если присоединение органического лиганда к центральному атому металла происходит через атом углерода, то такое соединение обычно называется металлоорганическим или элементоорганическим. Очень часто кристаллы металлоорганических соединений построены по принципу молекулярных кристаллов, в которых устойчивые атомные группировки связаны ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Однако для многих металлорганических соединений характерны дополнительные взаимодействия между атомами металла и атомами кислорода, серы, галогенов, которые принадлежат соседнему комплексу. За счет таких взаимодействий (их иногда называют невалентными) в таких кристаллах образуются цепи, слои или объединения из нескольких молекул.

Проиллюстрируем сказанное на примере оловоорганических соединений. Кристаллы *тетрафенилолова* $(C_6H_5)_4Sn$ являются

типично молекулярной структурой. В тетрагональной элементарной ячейке с параметрами $a = 11,85$ Å, $c = 6,65$ Å содержатся две формульные единицы вещества. Пространственная группа кристалла тетрафенилолова — $P\bar{4}2_1c$. Структура может быть представлена в виде двухкратной частной орбиты группы $P\bar{4}2_1c$, причем элементами орбиты являются целиком молекулы $(C_6H_5)_4Sn$. Группа собственной симметрии молекулы — $\bar{4}$, структурный класс — $P\bar{4}2_1c$, $Z = 2(\bar{4})$. Молекулы в структуре упакованы достаточно плотно и связаны друг с другом ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Координация атомов олова почти идеальная тетраэдри-

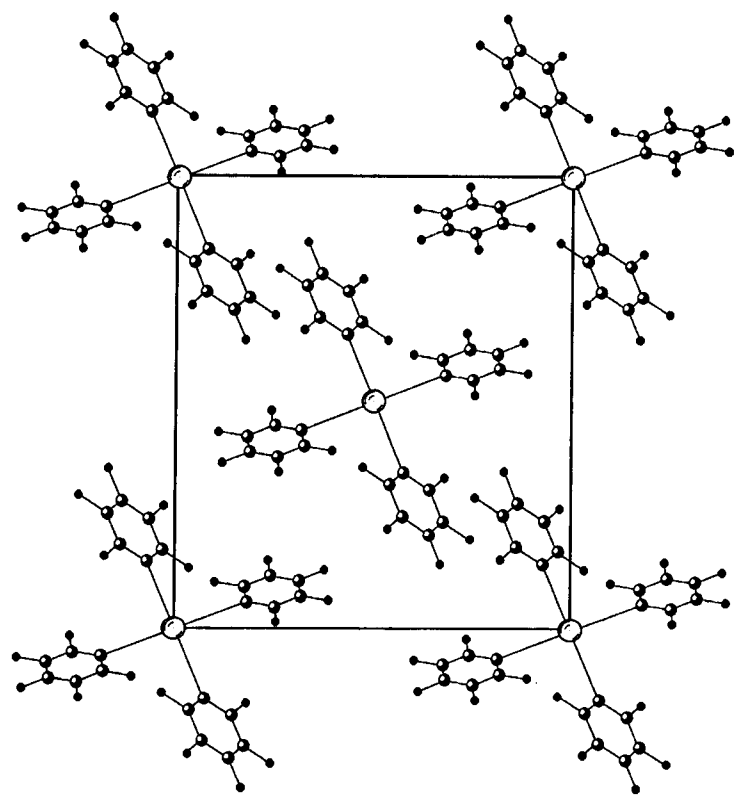


Рис. 5.56. Упаковка молекул в кристаллической структуре тетрафенилолова $(C_6H_5)_4Sn$

ческая. На рис. 5.56 приведена элементарная ячейка кристалла тетрафенилолова.

Молекула изоцианата трифенилолова $(C_6H_5)_3SnNCO$ может быть описана, исходя из молекулы тетрафенилолова, у которой одно из фенильных колец заменено на группу NCO.

Кристаллы изоцианата трифенилолова кристаллизуются в моноклинной сингонии с пространственной группой $P\frac{2_1}{b}$. В элементарной ячейке с параметрами $a = 11,743\,\text{Å}$, $b = 12,542\,\text{Å}$, $c = 12,294\,\text{Å}$, $\gamma = 108,5°$ содержатся четыре формульные единицы соединения.

Из рис. 5.57 видно, что структуру кристалла определяет упаковка молекул с укороченным контактом между атомом олова и

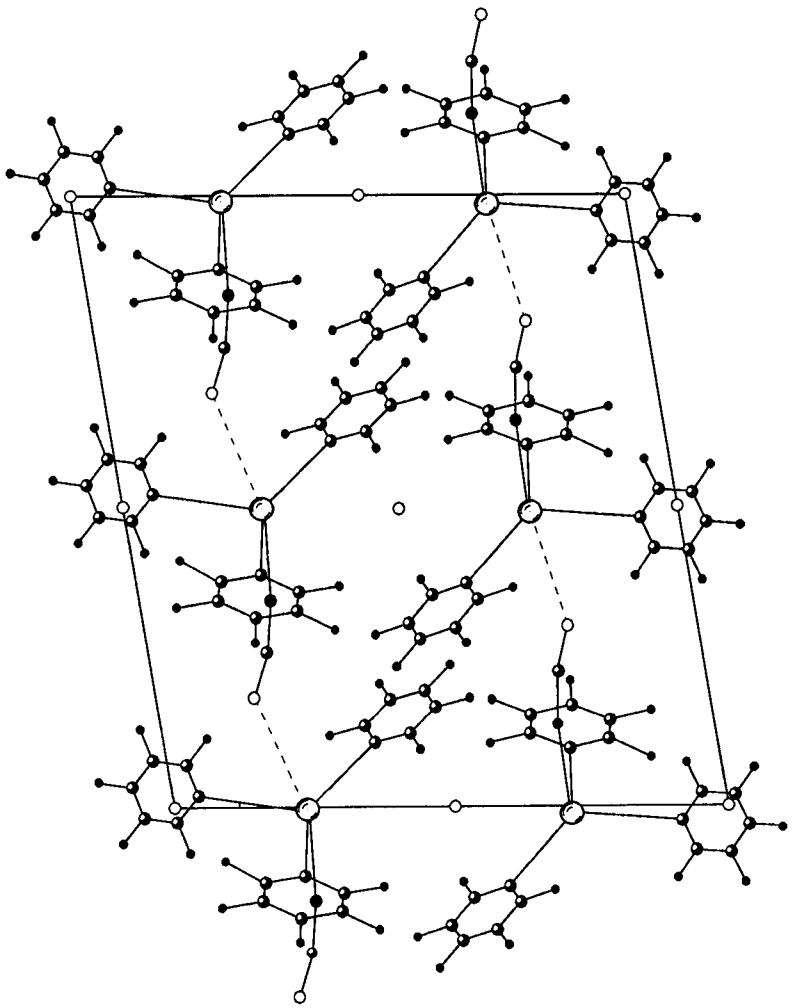


Рис. 5.57. Кристаллическая структура изоцианата трифенилолова

атомом кислорода соседней молекулы. Расстояние Sn...N, равное $2,81\,\text{Å}$, значительно превосходит сумму ковалентных радиусов олова и кислорода, но слишком короткое для обычных ван-дер-ваальсовых взаимодействий в кристаллах. Кроме того, в отличие от тетраэдрической координации атома олова в структуре тетрафенилолова, кординационный многогранник атома олова в кристалле изоцианата трифенилолова представляет собой искаженную тригональную бипирамиду, что также свидетельствует о координационном взаимодействии атома олова с атомом кислорода. За счет этого в структуре изоцианата трифенилолова образуются бесконечные зигзагообразные цепи, тянущиеся вдоль оси Y. Характерной особенностью данной структуры является то, что атом олова располагается в кристаллическом пространстве по закону более сим-

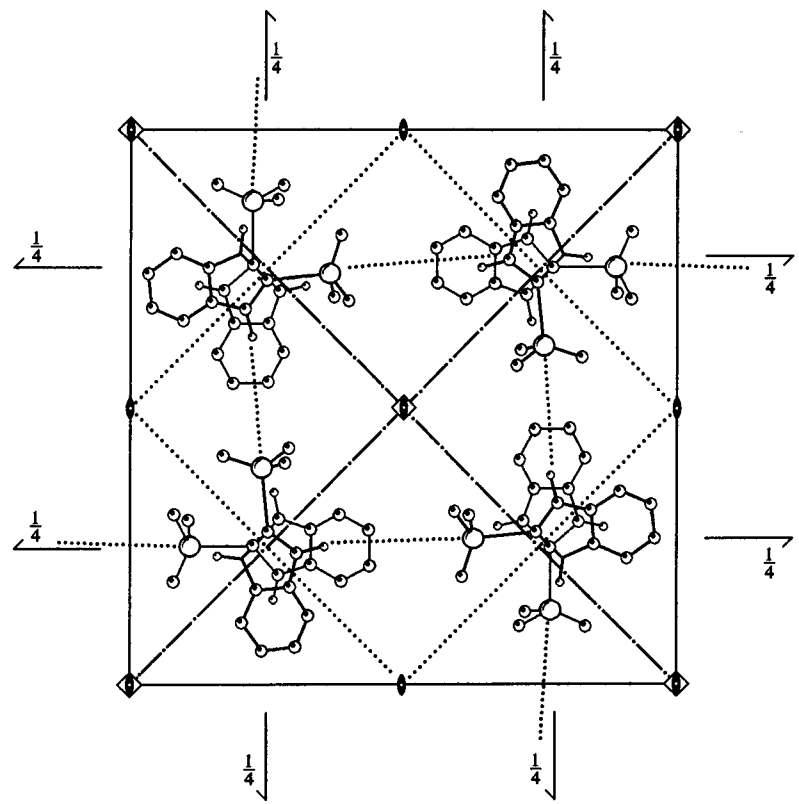
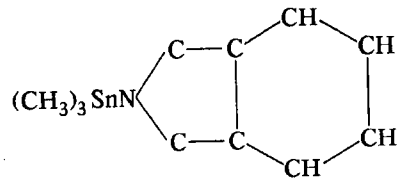


Рис. 5.58. Кристаллическая структура N-триметилстаннилфталимида

метричному, чем структура в целом. Это выражается в том, что все атомы олова расположены на расстояниях приблизительно $b/2$ друг от друга.

Другим примером оловоорганического соединения с координационным взаимодействием атомов олова и кислорода является кристаллы N-триметилстаннилфталимида, который характеризуется структурной формулой



Эта структура также может быть представлена как усложнение структуры тетрафенилолова. Кристаллы тетрагональные с пространственной группой $P\bar{4}2_1c$. Элементарная ячейка имеет параметры $a = 18,02$ Å, $c = 7,605$ Å, и в ней содержится восемь формульных единиц соединения, структурный класс $P\bar{4}2_1c, Z = 8(1)$.

Как и в структуре изоцианата трифенилолова, в кристалле наблюдается координационное взаимодействие атома олова с атомом кислорода соседней молекулы, однако геометрия молекул такова, что вместо бесконечных цепей в структуре возникают четырехчленные кольца, перпендикулярные инверсионной оси 4-го порядка (рис. 5.58). Как и в структуре $(C_6H_5)_3SnNCO$, координация атома олова — искаженная тригонально-бипирамидальная.

5.20. Псевдосимметрия кристаллических структур

Как мы уже видели, атомные структуры многих кристаллов можно представить как усложнение некоторых более простых кристаллических структур. Такие структуры будем называть *производными структурами* по отношению к более простым *базисным*. Усложнение в основном происходит или за счет смещения атомов из частных позиций, или за счет замены части атомов одной правильной системы на атомы с другим порядковым номером. Последнее характерно, например, для упорядоченных твердых растворов. Во всех этих случаях происходит понижение симметрии производной структуры до некоторой подгруппы пространственной группы симметрии базисной структуры.

Искажение базисной структуры до производной обычно происходит за счет небольших изменений ее параметров, и вследствие этого производную структуру можно считать «почти симметричной» по отношению к пространственной группе симметрии базисной структуры. Другим примером искаженных структур по отношению к некоторой базисной являются атомные структуры кристаллов-сегнетоэлектриков в сегнетофазе. Переход в сегнетофазу происходит путем фазового перехода второго рода, то ее структуру можно представить как структуру парафазы, подвергнутую небольшим непрерывным искажениям.

Кристаллическими структурами, которые могут быть представлены как усложнение некоторых более простых и симметричных, являются многие кристаллы, которые строятся на базе плотнейших упаковок анионов. При этом атомы, образующие плотнейшую упаковку, инвариантны относительно пространственной группы «пустой» упаковки, а симметрия всей структуры в целом, которая определяется законом заполнения пустот и искажениями координационных полиэдров, может иметь симметрию более низкую и описываться некоторой подгруппой пространственной группы симметрии кристалла в целом.

Такие «почти симметричные» структуры обычно называются *псевдосимметричными*. Более точное определение псевдосимметрии кристаллических структур можно дать, если рассматривать кристалл не как набор точек, а как некоторую непрерывную функцию, например функцию электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ входящих в кристалл атомов. Электронная плотность кристалла может быть представлена в виде суммы двух частей

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) + \rho'(\mathbf{r}). \tag{5.6}$$

Здесь $\rho_0(\mathbf{r})$ — часть электронной плотности кристалла, которая инвариантна относительно пространственной группы G_0 базисной структуры, а $\rho'(\mathbf{r})$ — часть электронной плотности, инвариантная относительно пространственной группы G производной структуры. Проинтегрируем функции $\rho_0(\mathbf{r})$ и $\rho'(\mathbf{r})$ по объему элементарной ячейки V. Если G является подгруппой G_0 и

$$\int\limits_V \rho_0(\mathbf{r})\,\mathrm{d}V > \int\limits_V \rho'(\mathbf{r})\,\mathrm{d}V, \tag{5.7}$$

то кристаллическую структуру будем называть псевдосимметричной.

В зависимости от вида искажений базисной структуры группа симметрии производной структуры G может быть получена из группы симметрии базисной структуры G_0 удалением из множества ее генераторов тех или иных операций симметрии. Это означает, что функция электронной плотности производной структуры $\rho(\mathbf{r})$ будет полностью инвариантной относительно одних операций симметрии группы G_0, и «почти инвариантна» относительно других, которые потеряны при переходе к низкосимметричной структуре. В зависимости от того, какие операции симметрии теряются, различают разные типы псевдосимметрии. Если такой операцией

является трансляция, то говорят о *трансляционной псевдосимметрии*. Аналогично можно ввести понятие осевой псевдосимметрии и т. д.

В качестве примера производных структур и их псевдосимметрии рассмотрим кристаллы халькопирита и станнина. Кристаллы халькопирита $CuFeS_2$ могут быть представлены как усложнение базисной структуры сфалерита путем замены атомов цинка на атомы меди и железа. Замена происходит таким образом, что элементарная ячейка вдвое увеличивается вдоль оси z, оставаясь практически неизменной вдоль осей X и Y. (рис. 5.59). При

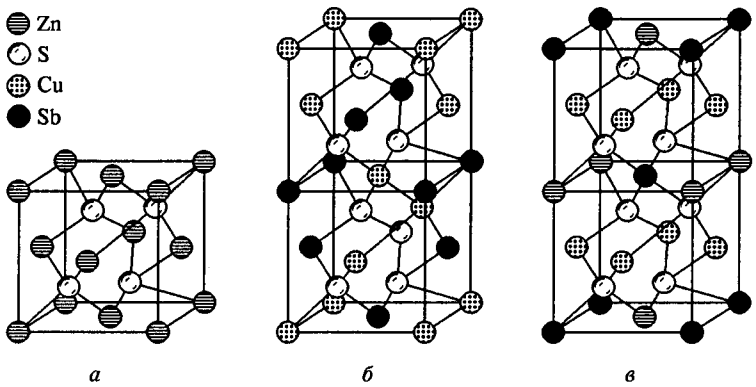


Рис. 5.59. Кристаллические структуры сфалерита (*а*), халькопирита $CuFeS_2$ (*б*) и станнина Cu_2FeSnS_4 (*в*)

этом пространственная группа сфалерита $F\bar{4}3m$ переходит в свою подгруппу $I\bar{4}2d$. Аналогичный вид имеет и структура станнина Cu_2FeSnS_4.

Непосредственно из рисунков видно, что значительная часть структуры и халькопирита и станнита инвариантна относительно переноса на вектор, равный половине ребра элементарной ячейки c. Кроме того, значительная часть электронной плотности инвариантна относительно переноса на вектор с компонентами $1/2, 1/2, 0$; который для структуры сфалерита был «чистой» трансляцией гранецентрированной решетки. Таким образом, для структур халькопирита и станнина характерна трансляционная псевдосимметрия. Заметим, что с трансляционной псевдосимметрией мы уже встречались в предыдущем параграфе на примере структуры изоцианата трифенилолова.

Рассмотрим теперь количественные оценки величины псевдосимметричности в кристаллах. Псевдосимметричность можно оценивать как степень инвариантности функции электронной плотности кристалла относительно тех операций симметрии, относительно которых симметрия является лишь приближенной. Величина, дающая количественное выражение для степени инвариантности, должна быть функционалом, поскольку зависит от вида функции электронной плотности и изменяться от 0 до 1. Последнее значение должно соответствовать случаю, когда функция электронной плотности полностью инвариантна относительно данной операции.

Указанным условиям удовлетворяет функционал вида

$$\eta_g\big[\rho(\mathbf{r})\big] = \frac{\int\limits_V \rho(\mathbf{r})\rho(\hat{g}\mathbf{r})\,\mathrm{d}V}{\int\limits_V \rho^2(\mathbf{r})\,\mathrm{d}V}. \tag{5.8}$$

Здесь $\hat{g}$ — операция симметрии, относительно которой расчитывается степень инвариантности функции электронной плотности. Интегрирование производится по элементарной ячейке кристалла. Величина $\eta_g\big[\rho(\mathbf{r})\big]$ приблизительно равна доле электронной плотности кристалла, которая инвариантна относительно операции $\hat{g}$. Теперь условие (5.7) того, что кристаллическая структура является псевдосимметричной, можно переписать в виде

$$\eta_g\big[\rho(\mathbf{r})\big] > \frac{1}{2}. \tag{5.9}$$

Расчет значений функционала (5.8) в общем случае можно произвести лишь численно. Однако в некоторых структурах, где атомы занимают беспараметрические частные позиции, степень симметричности относительно операции $\hat{g}$ можно рассчитать по формуле

$$\eta_g\big[\rho(\mathbf{r})\big] = \frac{\sum\limits_{i=1}^{n} Z_i(\mathbf{r})Z_i(\hat{g}\mathbf{r})}{\sum\limits_{i=1}^{n} Z_i^2(\mathbf{r})}, \tag{5.10}$$

где суммирование производится по всем атомам в элементарной ячейке. Величины Z_i представляют собой эффективные заряды атомов в данной кристаллической структуре.

Псевдосимметрию кристаллических структур можно описать и другим способом. Производная структура представляет собой множество орбит (правильных систем), по которым располагаются атомы. Тот факт, что значительная часть электронной плотности имеет симметрию более высокую, чем вся структура в целом, говорит о следующем: некоторые атомы, например, более тяжелых элементов, располагаются по правильным системам точек, которые инвариантны относительно надгруппы G_0. Это означает,

что псевдосимметрия возникает, если часть атомов располагается по нехарактеристическим орбитам (правильным системам точек) пространственной группы G.

Другая ситуация возникает при замещении атомов одного сорта базисной структуры атомами разных сортов. При этом правильная система точек группы G_0 разбивается на две правильные системы группы G, однако, если замещающие атомы не слишком различаются по порядковым номерам, то значительная часть электронной плотности атомов этих двух правильных систем будет инвариантна относительно группы G_0.

Рассмотрим правильные системы точек, по которым располагаются атомы в структуре халькопирита. В элементарной ячейке с параметрами $a = 5,25\,\text{Å}$, $c = 10,32\,\text{Å}$ содержатся 4 формульные единицы соединения. Атомы располагаются по следующим правильным системам точек пространственной группы $I\bar{4}2d$:

4Cu	4	a	$0,0,0;$	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{4};$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2},0,\frac{3}{4}.$
4Fe	4	b	$0,0,\frac{1}{2};$	$0,\frac{1}{2},\frac{3}{4};$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0;$	$\frac{1}{2},0,\frac{1}{4}.$
8S	8	d	$x,\frac{1}{4},\frac{1}{8};$	$\frac{3}{4},x,\frac{7}{8};$	$\bar{x},\frac{3}{4},\frac{1}{8};$	$\frac{1}{4},\bar{x},\frac{7}{8};$
			$\frac{1}{2}+x,\frac{3}{4},\frac{5}{8};$	$\frac{1}{4},\frac{1}{2}+x,\frac{3}{8};$	$\frac{1}{2}-x,\frac{1}{4},\frac{5}{8};$	$\frac{3}{4},\frac{1}{2}-x,\frac{3}{8}.$

Из данных рентгеноструктурного анализа следует, что единственный параметр структуры — координата x атома серы — близка к значению $0,25$. Нетрудно видеть, что каждому атому меди соответствует атом железа, смещенный на вектор с компонентами $[0,0,1/2]$, т. е. эта часть структуры приблизительно инвариантна относительно трансляции $\mathbf{c}/2$. Это и определяет трансляционную псевдосимметрию структуры. Аналогично можно убедиться в псевдосимметричности структуры станнина, который получается из базовой структуры сфалерита также путем замены атомов цинка на атомы железа, меди и олова. Величина степени инвариантности структуры халькопирита относительно трансляции $\mathbf{c}/2$, рассчитанная по формуле (5.8), равна $0,88$.

Пусть некоторая кристаллическая структура частично инвариантна относительно операции $\hat{g}$. Тогда и все другие структуры, принадлежащие к определенному структурному типу, будут в разной степени инвариантны относительно данной операции. Все это удобно представить в виде диаграммы, на которой все кристаллические структуры данного структурного типа располагаются в соответствии с увеличением значения степени инвариантности относительно операции g. Такие диаграммы мы будем называть η-диаграммами.

Кристаллические структуры, принадлежащие одному структурному типу, могут быть псевдосимметричны относительно нескольк-

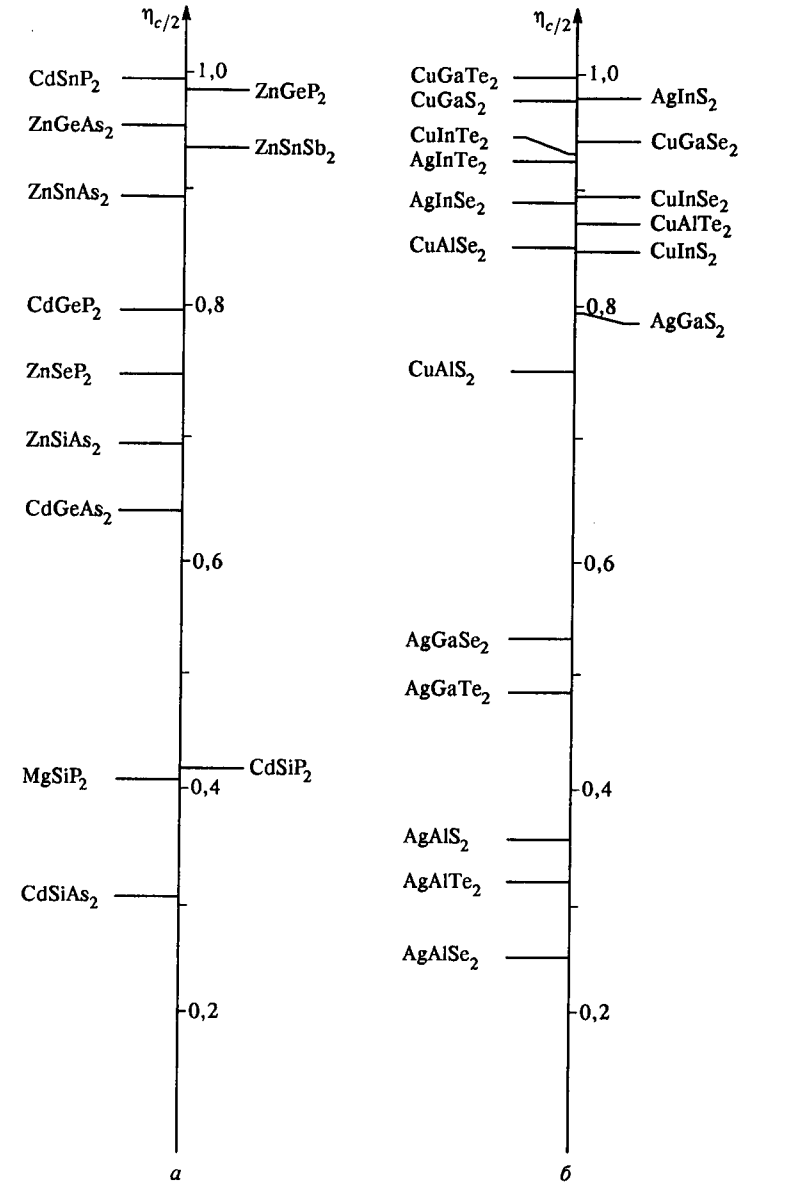


Рис. 5.60. η-диаграмма для соединений типа $A^2B^4C_2^5$ (*а*) и $A^1B^3C_2^6$ (*б*), кристаллизующихся в структурном типе халькопирита

ких операций. В этом случае η-диаграммы могут быть многомерными.

На рис. 5.60 приведены одномерные η-диаграммы, показывающие степень инвариантности кристаллических структур, принадлежащих структурному типу халькопирита, относительно переноса на вектор $\mathbf{c}/2$. На одной из них расположены в порядке возрастания степень инвариантности структуры состава $A^2B^4C_2^5$, на другой — $A^1B^3C_2^6$. Цифрами вверху здесь показана принадлежность химического элемента тому или иному столбцу таблицы Менделеева. Из диаграмм видно, что наиболее псевдосимметричны кристаллические структуры $CdSnP_2$ и $CuGaTe_2$. Это означает, что симметрийно эти структуры наиболее близки к структурному типу сфалерита — базовой структуре для структур типа халькопирита.

Псевдосимметричные структуры обладают некоторыми интересными особенностями. Наиболее сильно влияет трансляционная псевдосимметрия на вид спектров дифракции рентгеновских лучей или электронов на таких кристаллах, что выражается в чередовании сильных и слабых дифракционных максимумов на рентгеновских дифракционных картинах или чередования широких и узких энергетических зон в спектре электронов проводимости.

5.21. Квазикристаллы

Идеальный кристалл обладает трансляционной симметрией. Всю его атомную структуру можно получить из единственной элементарной ячейки, перемещая ее на всевозможные векторы трансляции. Именно трансляционная симметрия обеспечивает наличие в кристалле регулярных узловых кристаллографических плоскостей и является причиной того, что рассеяние рентгеновского излучения или электронных пучков дает характерную дифракционную картину с резкими (т. е. узкими с большой интенсивностью в центре) максимумами.

Подобный вид дифракционной картины позволяет отличать кристаллы от прочих структур. Поликристаллические тела состоят из мелких беспорядочно ориентированных монокристаллов. При рассеянии рентгеновских лучей на поликристаллах формируются пучки с конической симметрией. Аморфные материалы дают размытую картину диффузного рассеяния без узких максимумов большой интенсивности.

Трансляционная симметрия кристалла накладывает жесткие ограничения на порядок поворотных осей симметрии, присутствующих в кристалле. Как мы уже видели, идеальный кристалл может обладать только осями симметрии 2-го, 3-го, 4-го и 6-го порядков. В идеальных кристаллах не могут встречаться оси симметрии

5-го, 7-го и больших порядков. Поэтому большое удивление кристаллографов и физиков вызвало сообщение группы Шехтмана в 1984 г. об открытии металлического сплава с необычайными свойствами.

Сплав был получен быстрым охлаждением расплава алюминия и марганца со скоростью охлаждения около 1 млн кельвинов в секунду. Структура этого сплава содержит зерна (размером порядка сотен микрометров) в форме додекаэдра — тела, обладающего поворотными осями симметрии 5-го порядка. Более того, дифракционная картина рассеяния рентгеновских лучей на полученных образцах состояла из резких регулярных максимумов, обладающих поворотной симметрией 5-го порядка. Подобная дифракционная картина может образоваться только, если вся атомная структура содержит ось симметрии 5-го порядка. Это значит, что икосаэдрической симметрией обладает не только зерно сплава, но и расположение атомов в элементарных структурных единицах. Обнаруженная структура, названная *шехтманитом*, кажется парадоксальной. Наличие резких рефлексов свидетельствует о упорядочении атомов в структуре, а наличии оси симметрии 5-го порядка говорит о том, что исследуемый материал не кристалл!

Дополнительные исследования шехтманита методами электронной микроскопии подтвердили однородность полученного вещества и сохранение поворотной симметрии 5-го порядка в областях размером несколько десятков нанометров. К настоящему времени обнаружено и синтезировано множество аналогичных структур, названных *квазикристаллами*. Квазикристаллы, как правило, состоят из атомов металлов и (иногда) кремния: Al–Li–Cu, Al–Pd–Mn, Zn–Mg–Y, Al–Cu–Co–Si, Al–Ni–Co, Au–Na–Si и т. д. Список синтезированных квазикристаллов продолжает расти.

В большинстве синтезированных квазикристаллов рентгенодифракционными методами были обнаружены структуры с икосаэдрической симметрией Y_h, которые также содержат поворотные оси 5-го порядка. Кроме того, созданы квазикристаллы с поворотной симметрией 8-го, 10-го и 12-го порядков.

Особенностями структуры квазикристаллов является сочетание локальной некристаллографической точечной симметрии (например, икосаэдрической) с дальним упорядочением, которое обеспечивает наблюдаемые резкие пики дифракционной картины.

Для анализа квазикристаллических структур рассмотрим построение икосаэдрических кластеров из одинаковых твердых сфер, изображающих атомы. Четыре плотно соединенные сферы образуют тетраэдрическую структуру (плоскости, проходящие через центры этих сфер, ограничивают правильный тетраэдр). Соединение двадцати таких тетраэдров образует икосаэдр с небольшими искажениями.

Сходную структуру можно получить, окружив твердую сферу двенадцатью равноотстоящими. Однако между двенадцатью периферийными сферами, изображающими атомы, имеются зазоры. Каждый атом находится примерно на 5 % дальше друг от друга по сравнению с расстоянием до центрального атома. При попытках заполнить пространство такими икосаэдрическими кластерами рассогласование быстро нарастает, и в результате икосаэдрическая упаковка не может распространятся на весь кристалл.

Подобные структуры, обладающие ближним икосаэдрическим порядком, существуют в природе. Они получили название *металлических стекол* и также образуются при очень быстром охлаждении (порядка 10^6 К/с) некоторых расплавов. Однако подобные структуры обладают только ближним порядком, т. е. являются аморфными и поэтому дают характерную рентгеновскую дифракционную картину с широкими размытыми максимумами.

Разумной представляется идея о наличии на границах икосаэдрических кластеров регулярных искажений, которые могут обеспечить дальний порядок в структуре и, следовательно, формирование рентгеновской дифракционной картины с узкими пиками. Поэтому для описания некоторых квазикристаллов предлагались весьма сложные структурные единицы, содержащие несколько десятков атомов (например, ромбический триаконтаэдр). Однако возникновение и стабильность столь сложных кластеров является проблематичным. Более того, рентгеновские и нейтрондифракционные методы исследования показали, что в реальных квазикристаллах лишь малая часть атомов имеет икосаэдрическое окружение.

Остается сделать вывод, что дальний порядок квазикристаллических структур должен обеспечиваться некоторым *нетрансляционным упорядочением.* Иначе говоря, атомы (или молекулы) в этих структурах располагаются по определенному алгоритму, воспроизведение которого может заполнить атомами бесконечное пространство, но этот дальний порядок обеспечивается *без трансляционной симметрии.* Отсутствие трансляционного ограничения позволяет квазикристаллической структуре иметь оси симметрии 5-го и других порядков, «запрещенных» в кристаллических решетках. С другой стороны, упорядоченное расположение структурных единиц может обеспечить положительную (конструктивную) интерференцию рентгеновских волн, рассеянных атомами в некоторых направлениях, и образование резких дифракционных рефлексов.

Современные модели строения квазикристаллов целесообразно рассмотреть сначала на одномерных и двумерных структурах.

Обеспечить дальний порядок в 1-мерной структуре при отсутствии трансляционной симметрии можно различными способами. Например, можно взять линейную цепочку атомов с постоянным

межатомным расстоянием a и сместить каждый атом на расстояние

$$\Delta_k = \varepsilon a \cdot \sin(2\pi\sigma j a), \qquad (5.11)$$

где j — порядковый номер атома, ε, a, σ — некоторые числа.

Если число σ является иррациональным, то смещения всех атомов будут различны, даже если рассматривать бесконечную цепочку со счетным числом атомов. Полученная таким методом 1-мерная структура не обладает трансляциями. Вместе с тем, формула (5.11) задает строгое правило, по которому можно получить координаты любого атома из координат первоначально заданного, т. е. данная последовательность является абсолютно упорядоченной структурой. Отсутствие трансляционной симметрии в этом случае вызвано не с хаотическим смещением атомов (что характерно для аморфных структур), а характером повторяемости, определенным формулой (5.11). Отсутствие случайных смещений атомов приводит к тому, что данное нетрансляционное упорядочение дает дифракционную картину рассеяния волн, обладающую резкими и высокими максимумами. Построенная таким образом цепочка атомов является одной из моделей 1-мерного квазикристалла.

Другим способом моделирования квазикристаллов является метод иррациональных сечений, который мы рассмотрим на примере одного измерения. Возьмем 2-мерную периодическую структуру, состоящую из гомологичных точек, находящихся в вершинах одинаковых квадратов. Подобная решетка является 2-мерным аналогом 3-мерной примитивной кубической кристаллической решетки. Спроецируем узлы квадратной решетки на прямую E, имеющую некоторый наклон к осям координат. Проецируются лишь те точки, которые находятся внутри полоски, параллельной выбранной прямой E. Ширина полоски L выбирается таким образом, что элементарная ячейка 2-мерной решетки оказывается вписанной в проецируемую полоску (рис. 5.61). Ориентацию прямой E (и, следовательно, проецируемой полоски) будем задавать тангенсом угла наклона φ к оси X_1.

Полученная в результате проецирования 1-мерная структура, представляет собой последовательность отрезков на прямой E, которые разделены точками проекций узлов квадратной решетки. При данном выборе ширины полоски последовательность будет состоять из отрезков только двух различных длин. Далее отрезки этих двух типов будем обозначать буквами A и B.

Если тангенс угла наклона φ является рациональным числом, то последовательность отрезков A и B является периодической, т. е. является 1-мерным кристаллом. Например, для $\operatorname{tg}\varphi = 1/2$ последовательность отрезков имеет вид

$$ABAABAABAABAABAABAABAABAAB\ldots$$

Видно, что данная последовательность может быть получена трансляциями 1-мерной элементарной ячейки, состоящей из трех отрезков ABA.

При $\operatorname{tg}\varphi = 1$ длины всех отрезков совпадают, и мы получаем 1-мерную примитивную решетку с элементарной трансляцией A.

Если тангенс угла φ равен иррациональному числу τ, называемому золотым сечением (см. Приложение 2), то получаемая

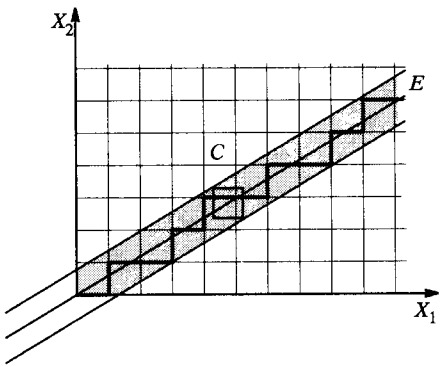


Рис. 5.61. Конструирование 1-мерного квазикристалла

последовательность отрезков A и B будет представлять собой 1-мерный квазикристалл. Число τ приближенно равно $1,618034\ldots$, и квазикристаллическая последовательность отрезков начинается так:

$$ABABAABAABABAABAABABAABABA\ldots$$

Данная последовательность не может быть получена трансляциями любой конечной ее части.

В практических расчетах иррациональные тангенсы углов заменяются рациональными, и в полученных сечениях образуются периодические структуры (т. е. кристаллы). Если рациональные числа, задающие тангенс угла сечения, постепенно приближаются к иррациональному, то получающиеся кристаллы, называются *аппроксимантами* данного квазикристалла.

Для получения все более точных значений золотого среднего τ используются его последовательные приближения отношением соседних чисел Фибоначчи

$$F_n: \quad \tau = \frac{F_{n+1}}{F_n},$$

где $F_n = 1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, \ldots$; $F_n = F_{n-1} + F_{n-2}$; $n = 3, 4, 5, \ldots$

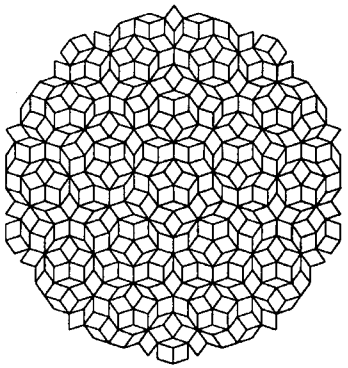
Выбирая различные приближения золотого среднего τ равные F_2/F_1; F_3/F_2; F_4/F_3, ... и т. д., мы будем получать тангенсы угла наклона для последовательности аппроксимантов 1-мерного квазикристалла. Переходя к более далеким числам Фибоначчи, мы будем строить аппроксиманты, постепенно приближающиеся к квазикристаллу. В качестве геометрической модели 2-мерных квазикристаллов используется так называемая «мозаика Пенроуза». Еще в конце 70-х годов физик-теоретик из Оксфордского университета Р. Пенроуз разработал алгоритмы заполнения бесконечной плоскости без пустот и перекрытий фигурами всего двух видов (рис. 5.62). Обе фигуры для построения мозаики Пенроуза представляют собой ромбы с одинаковыми сторонами. Внутренние углы одного ромба равны 72° и 108°, а внутренние углы другого — 36° и 144°. Интересно, что в бесконечной мозаике отношение числа «толстых» ромбов к числу «узких» ромбов равно точно величине золотого сечения $\tau = (\sqrt{5}+1)/2 = 1,618034\ldots$ Так как τ — иррациональное число, то в мозаике невозможно выделить элементарную ячейку, содержащую целое число ромбов каждого вида, трансляцией которой можно было бы получить всю мозаику. Таким образом, мозаика Пенроуза не является 2-мерным кристаллом.

Для теории квазикристаллов существенно, что, во-первых, построение подобных мозаик реализуется по определенным алгоритмам, т. е. мозаики являются не случайными, а упорядоченными структурами. В бесконечной мозаике Пенроуза любая конечная ее часть повторяется бесконечное количество раз. Следовательно, в этом смысле мозаика Пенроуза обладает не только ближним, но и дальним порядком.

Во-вторых, когда был проведен расчет рассеяния рентгеновских лучей для структуры, образованной атомами, расположенными в вершинах фигур мозаики Пенроуза, было обнаружено, что дифракционная картина обладает поворотной симметрией 10-го порядка. Дело в том, что мозаика Пенроуза содержит правильные 10-угольники, которые имеют в точности одинаковые ориентации. Кроме того, ромбы с параллельными сторонами образуют не прямые, но параллельные друг другу линии. Пять семейств подобных линий пересекаются под углами, кратными 72°. Таким образом, создается дальний порядок, обеспечивающий дифракционную картину с поворотной симметрией 5-го порядка.

Одномерный квазикристалл был получен проецированием 2-мерной решетки на прямую. Аналогично, 2-мерные квазикристаллы получаются проецированием 4-мерной решетки на 2-мерную плоскость. Трехмерные квазикристаллы могут быть получены как проекции 6-мерных периодических (трансляционно упорядоченных) решеток. Экспериментальные исследования доказывают, что в реальных квазикристаллах большинство атомов

имеют ближайших соседей, расположенных в некоторых вершинах правильного описанного додекаэдра. Оказывается, подобные структуры, обладающие как ближним, так и дальним порядком (но не трансляционным!), могут быть построены из ромбоэдров всего двух типов. Один из возможных примеров таких структур приведен на рис. 5.63. Ромбоэдр первого типа может быть получен сжатием куба вдоль его пространственной диагонали, ромбоэдр второго типа — растяжением куба вдоль пространственной



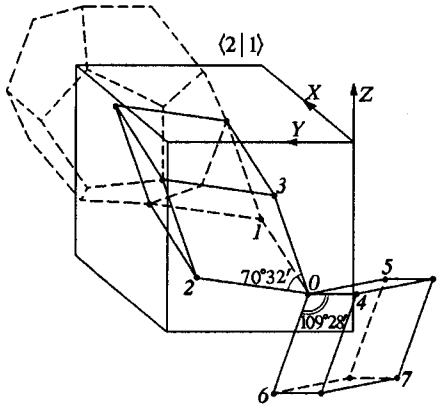


Рис. 5.62. Фрагмент мозаики Пенроуза

Рис. 5.63. Аппроксимант икосаэдрических квазикристаллов. Центральный атом 0 окружен атомами *1–7*, находящимися в семи (из 20-ти) вершинах додекаэдра. Координационные додекаэдры (один из них выделен на рисунке штриховой линией) имеют одинаковую ориентацию для всех атомов, но различные заполненные атомами вершины

диагонали. У первого ромбоэдра в двух противоположных вершинах сходятся 3 равных тупых угла граней $\alpha_c = \arccos(-1/3) \approx \approx 109°28''$. У второго ромбоэдра в двух противоположных вершинах сходятся 3 равных острых угла $\alpha_d = \pi - \alpha_c \approx 70°32''$. Все грани обоих ромбоэдров одинаковы. Существенно, что отношение длин пространственных диагоналей равно золотому сечению τ. Плотной упаковкой данных ромбоэдров можно получить кластеры с симметрией икосаэдра.

Данную структуру можно представить как систему взаимопроникающих додекаэдров. В бесконечной 3-мерной структуре рассмотренного типа отношение числа ромбоэдров одного типа к числу ромбоэдров другого типа так же, как и в мозаике Пенроуза, равно величине золотого сечения τ. Следовательно, данную 3-мерную структуру нельзя получить трансляцией одной элементарной ячейки. Расчеты дифракционной картины рассеяния рентгеновских лучей дают результаты, близкие полученным для шехтманита.

Глава 6
ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ

6.1. Классификация дефектов

Реальные кристаллы отличаются от рассмотренной выше идеальной модели наличием достаточно большого числа нарушений регулярного расположения атомов. Оно может проявиться в отсутствии атома или замене атома на атом другого сорта в какой-либо позиции правильной системы точек пространственной группы, в наличии дополнительных атомов и т. д. В любом случае, если эти изменения нерегулярны, то разные элементарные ячейки становятся трансляционно-неэквивалентными. *Поэтому мы можем считать дефектом любое отклонение от трансляционной симметрии кристалла.*

Дефекты структуры оказывают существенное, порой определяющее, влияние на свойства твердых тел. Такими структурночувствительными, т. е. зависящими от дефектов структуры, свойствами являются электропроводность, фотопроводимость, люминесценция, пластичность, прозрачность и окраска кристаллов и т. д.

В настоящее время основные сведения о дефектах необходимы не только физикам, но также конструкторам и создателям приборов на основе твердых тел, специалистам по выращиванию совершенных монокристаллов и многим другим специалистам.

Классификация дефектов обычно осуществляется по чисто геометрическим признакам, а именно по числу пространственных измерений, в которых нарушения структуры кристалла простираются на расстояния, значительно превышающие параметры элементарной ячейки. Выделяют четыре класса дефектов.

Точечные (нульмерные) дефекты. Само название их свидетельствует о том, что нарушения структуры локализованы в отдельных точках кристаллического пространства. Размеры указанных дефектов во всех трех измерениях не превышают нескольких межатомных расстояний. К точечным дефектам относятся вакансии, атомы в междоузлиях, примеси, а также сочетания примесь–вакансия, примесь–примесь, двойные и тройные вакансии (ди- и тривакансии) и др.

Точечные дефекты могут появиться в твердых телах вследствие нагрева (тепловые дефекты), облучения быстрыми частицами (радиационные дефекты), отклонения состава данного соединения от стехиометрического (стехиометрические дефекты) и пластической деформации.

Линейные (одномерные) дефекты, характеризуются тем, что нарушения трансляционной симметрии в одном направлении простираются на расстояния, много большие параметров элементарной ячейки, тогда как в других измерениях они не превышают нескольких значений параметра. К линейным дефектам относятся дислокации, а также цепочки точечных дефектов.

Дислокации возникают, как правило, в результате пластической деформации кристалла в процессе роста или при последующих обработках.

Плоские или поверхностные (двухмерные) дефекты в двух измерениях имеют размеры, во много раз превышающие параметры элементарной ячейки, а в третьем измерении составляют несколько параметров. Границы зерен и кристаллов-двойников, межфазные границы, доменные стенки, а также поверхности (грани) кристалла представляют собой двухмерные дефекты.

Двухмерные дефекты также могут быть следствием наличия примесей в расплаве или растворе, из которого растет кристалл. Хорошо известны зональные и секториальные границы в кристаллах, выращенных из растворов, которые также являются двухмерными дефектами.

Объемные (трехмерные) дефекты — это микропустоты, трещины, включения другой фазы. Они возникают обычно при выращивании кристалла или в результате некоторых внешних воздействий на кристалл. Так, например, наличие большого количества примеси в расплаве, из которого ведется кристаллизация, может привести к образованию в кристалле достаточно крупных частиц второй фазы.

6.2. Точечные дефекты — вакансии и междоузельные атомы

Механизм возникновения термодинамически равновесных точечных дефектов впервые был предложен Я.И. Френкелем. Он является очень простым и наглядным.

В физике хорошо известно явление сублимации — испарение твердых тел. Над поверхностью кристалла, так же как и над поверхностью жидкости, всегда существует «пар», состоящий из атомов данного вещества. Это происходит потому, что атомы, образующие поверхностный слой кристалла, могут вследствие нагрева приобретать кинетическую энергию, достаточную для отрыва от поверхности и перехода в окружающее пространство. Я.И. Френкель предположил, что такой отрыв может иметь место не только для поверхностных атомов, но и для атомов внутри кристалла. Действительно, согласно основным принципам статистической физики, даже в том случае, если средняя кинетическая энергия атомов очень мала, в кристалле всегда найдется некоторое количество атомов, кинетическая энергия которых может быть очень большой. При этом в соответствии с вероятностным характером данного явления, любой атом кристалла в тот или иной момент времени может приобрести энергию, значительно большую, чем средняя кинетическая энергия атомов кристалла. Такой атом может выйти из своего равновесного положения в кристаллическом пространстве. Перемещаясь по кристаллическому пространству и отдавая энергию другим атомам, он может занять новое равновесное положение. Будем считать, что первоначально атом находился в узле кристаллической решетки (за узел можно принять любую точку кристаллического пространства, см. § 1.1). Тогда, если все ближайшие узлы решетки заняты, то атом может разместиться

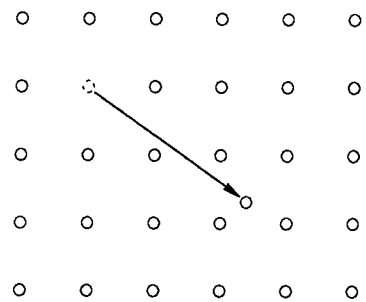


Рис. 6.1. Дефект по Френкелю — пара: вакансия+атом в междоузлии

лишь в трансляционно-неэквивалентной первоначальному положению точке, или, как обычно говорят, в междоузлии. Оказавшаяся незанятой атомом точка кристаллического пространства называется *вакансией*. Точечные дефекты в виде совокупности атомов в междоузлиях и вакансий называют *дефектами по Френкелю* (рис. 6.1). Парные дефекты Френкеля легче возникают в кристаллах, содержащих большие межатомные промежутки, чем в плотноупакованных. В последних для междоузельных атомов, попросту говоря, нет места.

Как мы видели в гл. 5, многие кристаллы неорганических соединений достаточно хорошо могут быть описаны на основе принципа плотнейшей упаковки. Для таких кристаллов можно опре-

делить места, где в кристаллическом пространстве может находиться атом в междоузлии. Такими местами могут быть незанятые октаэдрические и тетраэдрические пустоты в плотнейших упаковках

Как было подробно рассмотрено в гл. 5, в элементарной ячейке гранецентрированной кубической структуры (трехслойной упаковки) имеется 4 октаэдрические пустоты и 8 тетраэдрических (рис. 6.2). Наибольшего размера шар, который можно поместить в октаэдрическую пустоту, не искажая взаимного расположения

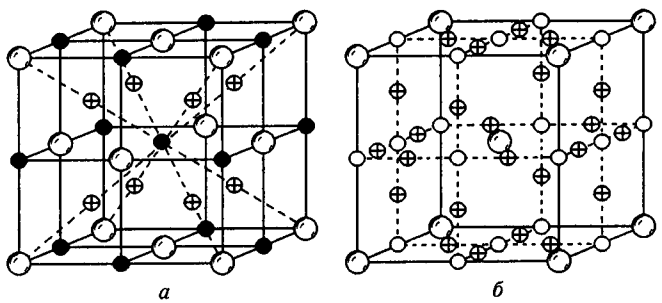


Рис. 6.2. Междоузельные позиции в кристаллах с гранецентрированной (*а*) и объемноцентрированной (*б*) кубической решетками

окружающих шаров, имеет радиус $R_о \approx 0,414R$, а для тетраэдрической $R_т \approx 0,225R$, где R — радиус шара. Координаты пустот в элементарной ячейке приведены в гл. 5.

В неплотноупакованной объемноцентрированной структуре с симметритей $Im3m$ имеются тетраэдрические пустоты, которые располагаются в точках 12-кратной правильной системы точек:

$$12\ \ d\ \ \bar{4}2m\ \ \tfrac{1}{4},0,\tfrac{1}{2};\ \ \tfrac{1}{2},\tfrac{1}{4},0;\ \ 0,\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{4};\ \ \tfrac{3}{4},0,\tfrac{1}{2};\ \ \tfrac{1}{2},\tfrac{3}{4},0;\ \ 0,\tfrac{1}{2},\tfrac{3}{4};$$
$$\tfrac{3}{4},\tfrac{1}{2},0;\ \ 0,\tfrac{3}{4},\tfrac{1}{2};\ \ \tfrac{1}{2},0,\tfrac{3}{4};\ \ \tfrac{1}{4},\tfrac{1}{2},0;\ \ 0,\tfrac{1}{4},\tfrac{1}{2};\ \ \tfrac{1}{2},0,\tfrac{1}{4}.$$

Другие, меньшие по размерам пустоты в ОЦК-структуре имеют размер около $0,15R$ и располагаются по правильной системе точек:

$$6\ \ b\ \ \frac{4}{m}mm\ \ 0,\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2};\ \ \tfrac{1}{2},0,\tfrac{1}{2};\ \ \tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2},0;\ \ \tfrac{1}{2},0,0;\ \ 0,\tfrac{1}{2},0;\ \ 0,0,\tfrac{1}{2}.$$

В структуре алмаза междоузлия совпадают с положением октаэдрических пустот и половины тетраэдрических пустот (рис. 6.3).

В гексагональных плотноупакованных структурах (двухслойных плотнейших упаковках) присутствуют такие же междоузлия,

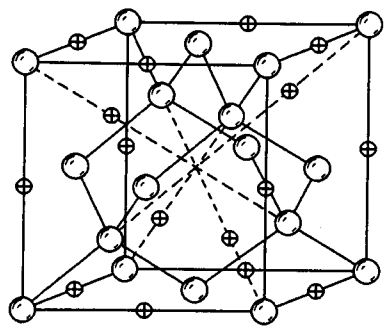


Рис. 6.3. Расположение междоузлий в структуре алмаза

как и в ГЦК-структурах, причем, как было показано в гл. 5, на элементарную ячейку приходится 2 октаэдрические пустоты и 4 тетраэдрические (рис. 6.4).

Парные дефекты Френкеля, однако, маловероятны в кристаллах с плотноупакованной структурой. Это связано с тем, что размеры октаэдрических, а тем более тетраэдрических, пустот слишком малы для того, чтобы в них разместился атом основного вещества. Более вероятно размещение в междоузлиях таких структур атомов примеси с малыми радиусами, как бор, углерод, азот.

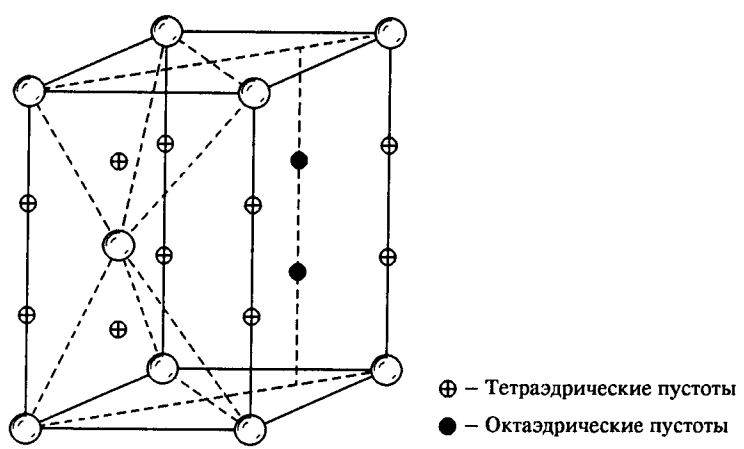


Рис. 6.4. Расположение междоузлий в гексагональной плотноупакованной структуре

Полупроводники с ковалентным типом связи, кристаллизующиеся в структурном типе алмаза или сфалерита, не являются плотноупакованными структурами, хотя обычно и описываются в терминах плотнейших упаковок. Так, при полиэдрическом описании структуры алмаза мы считаем, что одни и те же атомы уложены по закону плотнейшей упаковки и заполняют половину тетраэдрических пустот. Это показывает условность такого описания ковалентных структур, с одной стороны, и относительную «рыхлость» полупроводниковых структур, с другой. В отличие от плотноупакованных структур в пустотах кристаллов полупроводников со структурой алмаза, вюрцита, сфалерита и близких к ним легко размещаются междоузельные атомы.

По возможности размещения междоузельных атомов структуры с ионным характером связи занимают промежуточное положение между плотноупакованными металлами и полупроводниками с ковалентной связью. При этом вероятность появления междоузельных атомов в ионных соединениях сильно изменяется от одного вещества к другому.

Кроме парных дефектов по Френкелю в кристаллах имеются и одиночные точечные дефекты — вакансии, впервые рассмотренные Шоттки.

Дефекты по Шоттки обычно встречаются в кристаллах с плотной упаковкой атомов, где образование междоузельных атомов затруднено и энергетически невыгодно. Процесс образования дефектов в таком кристалле может происходить следующим образом.

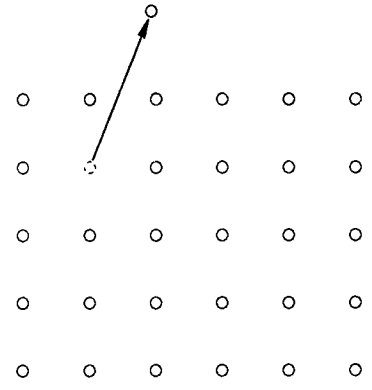


Рис. 6.5. Дефект по Шоттки (вакансия)

Некоторые атомы из приповерхностного слоя в результате теплового движения могут оказаться в состоянии «частичной» диссоциации, т. е. они могут выйти из кристалла на поверхность (рис. 6.5). Образовавшаяся вакансия мигрирует затем в объем кристалла.

Образование дефектов по Шоттки уменьшает плотность кристалла из-за уменьшения его массы при почти постоянном объеме. При образовании дефектов по Френкелю плотность остается неизменной. Экспериментальные измерения плотности свидетельствуют о том, что для чистых щелочно-галлоидных кристаллов, например, доминирующими дефектами являются дефекты по Шоттки, а для чистых кристаллов галогенидов серебра — дефекты по Френкелю.

Образование точечных дефектов требует значительных затрат энергии. Эта энергия находится в прямой зависимости от прочности химических связей и пропорциональна энергии связи в кристалле. Так, чтобы создать вакансию в кристалле германия или кремния, надо разорвать четыре ковалентные связи. Вычисления показывают, что энергия образования вакансии в германии равна примерно $3,2 \cdot 10^{-19}$ Дж (2,0 эВ), а в кремнии — $3,7 \cdot 10^{-19}$ Дж (2,3 эВ). Однако несмотря на это, при относительно высоких температурах существование дефектов является энергетически выгодным. Дело в том, что образование дефектов не только увеличивает внутреннюю энергию кристалла, но и увеличивает его энтропию. Таким образом, для заданной температуры T свободная энергия $F = E - TS$ будет минимальна при некоторой концентрации дефектов Последняя определяется баллансом энергетической и энтропийной составляющих F.

В общем случае кристалл содержит и дефекты по Френкелю, и дефекты по Шоттки. Однако преобладать будут те дефекты, для образования которых требуется меньшая энергия.

Предположим, что в кристалле имеется лишь один тип дефектов, например, дефекты по Френкелю. Будем считать, что:

1. объем кристалла не зависит от температуры;
2. дефекты взаимно независимы;
3. частоты колебаний атомов в решетке не зависят от наличия вакансий или междоузельных атомов.

Обозначим через E_F энергию образования пары Френкеля, а через N и N' — число атомов и междоузлий в кристалле. Пусть при определенной температуре T из узлов в междоузлия перешло n атомов и, следовательно, возникло столько же вакансий. Образование дефектов сопровождается разупорядочением расположения атомов в кристалле и приводит к увеличению энтропии кристалла S:

$$S = k_B \ln W, \tag{6.1}$$

где k_B — постоянная Больцмана, W — термодинамическая вероятность, представляющая собой число способов, которыми может быть осуществлено данное состояние системы. В теории точечных дефектов эту энтропию часто называют конфигурационной, так как она связана с перераспределением атомов в твердом теле. Число способов, которыми n вакансий может быть распределено

по N узлам, определяется выражением

$$W = \frac{N!}{(N-n)!n!}. \tag{6.2}$$

Аналогично запишем число способов, которыми n атомов могут быть распределены по N' междоузлиям:

$$W' = \frac{N'!}{(N'-n)!n!}. \tag{6.3}$$

Увеличение конфигурационной энтропии в результате образования дефектов Френкеля определяется следующим выражением:

$$S = k_{\mathrm{B}}[\ln W + \ln W'] = k_{\mathrm{B}}\left[\ln\frac{N!}{(N-n)!n!} + \ln\frac{N'!}{(N'-n)!n!}\right]. \tag{6.4}$$

Используя приближенную формулу Стирлинга, которая при больших значениях x может быть записана в виде

$$\ln(x!) \approx x(\ln x - 1),$$

вместо (6.4) получим

$$S = k_{\mathrm{B}}[N\ln N - (N-n)\ln(N-n) - n\ln n] + \\ + k_{\mathrm{B}}[N'\ln N' - (N'-n)\ln(N'-n) - n\ln n]. \tag{6.5}$$

Если на образование одного дефекта по Френкелю затрачивается энергия E_{F}, то увеличение внутренней энергии кристалла при образовании n дефектов составит величину

$$U = nE_{\mathrm{F}}. \tag{6.6}$$

Запишем теперь выражение для свободной энергии кристалла

$$F = nE_{\mathrm{F}} - k_{\mathrm{B}}\big\{[N\ln N - (N-n)\ln(N-n) - n\ln n] + \\ + [N'\ln N' - (N'-n)\ln(N'-n) - n\ln n]\big\}. \tag{6.7}$$

В состоянии теплового равновесия свободная энергия должна быть минимальна по отношению к изменению n, т. е. должно выполняться условие

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_T = 0. \tag{6.8}$$

После минимизации свободной энергии, определяемой выражением (6.7), и соответствующих преобразований получим

$$E_{\mathrm{F}} = k_{\mathrm{B}}T\ln\frac{(N-n)(N'-n)}{n^2} \tag{6.9}$$

или

$$\frac{n^2}{(N'-n)(N-n)} = \exp\left(-\frac{E_{\mathrm{F}}}{k_{\mathrm{B}}T}\right). \tag{6.10}$$

Отсюда находим число пар Френкеля

$$n = \sqrt{(N-n)(N'-n)}\exp\left(-\frac{E_{\mathrm{F}}}{2k_{\mathrm{B}}T}\right). \tag{6.11}$$

Если учесть, что $n \ll N$ и $n \ll N'$, то

$$n = \sqrt{NN'}\exp\left(-\frac{E_{\mathrm{F}}}{2k_{\mathrm{B}}T}\right). \tag{6.12}$$

Если за N и N' принять соответственно число узлов и междоузлий, приходящихся на единицу объема, например на $1\,\mathrm{см}^3$, то n в (6.11) и (6.12) представляют собой концентрацию пар Френкеля. Очевидно, что концентрация пар Френкеля равна нулю при $T = 0$ и экспоненциально растет с повышением температуры.

Аналогичный термодинамический расчет может быть проведен и для вычисления концентрации дефектов по Шоттки. Изменение свободной энергии кристалла, содержащего N атомов и n вакансий, в этом случае составит

$$F = nE_V - k_{\mathrm{B}}T\ln\frac{N!}{(N-n)!n!}, \tag{6.13}$$

где E_V — энергия образования вакансии.

Используя формулу Стирлинга и условие (6.8), получаем

$$E_V = k_{\mathrm{B}}T\ln\frac{N-n}{n}. \tag{6.14}$$

Отсюда при $n \ll N$ находим

$$n = N\exp\left(-\frac{E_V}{k_{\mathrm{B}}T}\right). \tag{6.15}$$

В отличие от соотношения (6.12) в этом выражении отсутствует множитель $1/2$ перед энергией активации E_V. При вычислении концентрации пар Френеля он получается из-за одновременного образования дефектов двух типов в равных количествах.

Оценим относительную долю вакансий $V = n/N$, например, для меди при температуре 1000 К. Энергия образования вакансии в меди составляет приблизительно 1 эВ. Из (6.15) следует, что

$$V = \frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{E_V}{k_{\mathrm{B}}T}\right) \approx 10^{-5}.$$

Это означает, что при данных условиях 1 вакансия приходится на 10^5 узлов решетки.

При выводе выражений (6.12) и (6.15) предполагалось, что колебания атомов в кристалле не зависят от наличия вакансий или междоузельных атомов. Однако ясно, что вблизи вакансии или междоузельного атома происходит некоторое искажение структуры. Вследствие этого частоты колебаний атомов в искаженных областях могут отличаться от частот колебаний в неискаженной части кристалла. Чтобы учесть это, при вычислении свободной энергии кроме конфигурационной энтропии вводят еще один энтропийный член — термическую (или тепловую) энтропию S_T, характеризующую число равновероятных способов, которыми энергия кристалла может быть распределена между колебаниями с разными частотами.

Если вблизи вакансии имеется Z ближайших соседних атомов с частотой собственных колебаний $\nu' < \nu$, то при наличии n вакансий в кристалле будет $3nZ$ осцилляторов с частотой ν' и $3N - 3nZ$ осцилляторов с частотой ν. Расчет показывает, что увеличение тепловой энтропии в этом случае (при образовании n вакансий) составляет

$$S_T = 3k_{\mathrm{B}} Z \ln\left(\frac{\nu}{\nu'}\right). \tag{6.16}$$

Учитывая (6.16) при записи выражения для свободной энергии и проведя расчет, аналогичный описанному выше, получим выражение для концентрации дефектов по Шоттки:

$$n = N\left(\frac{\nu}{\nu'}\right)^{3Z} \exp\left(-\frac{E_V}{k_{\mathrm{B}}T}\right). \tag{6.17}$$

Аналогично при рассмотрении дефектов по Френкелю:

$$n = \sqrt{NN'}\left(\frac{\nu}{\nu'}\right)^{3Z} \exp\left(-\frac{E_{\mathrm{F}}}{2k_{\mathrm{B}}T}\right). \tag{6.18}$$

Оценка значений коэффициентов $(\nu/\nu')^{3Z}$ для некоторых кристаллов была сделана Моттом. Оказалось, например, что для кристаллов NaCl величина $(\nu/\nu')^{3Z}$ приблизительно равна 64.

В бинарных кристаллах, например, простейших типа AB дефекты по Френкелю и дефекты по Шоттки могут возникать как за счет атомов A, так и за счет атомов B. При этом обычно используется не совсем точное понятие подрешетки. Орбиту пространственной группы симметрии кристалла, состоящую из атомов A, называют подрешеткой A, а орбиту, состоящую из атомов B, называют подрешеткой B. В кристаллах состава AB состав дефектов значительно сложнее, чем в кристаллах химических элементов. Так, возможно образование вакансий в подрешетке A; вакансий в подрешетке B, парных дефектов (вакансия и междоузельный атом) в решетке A; парных дефектов в подрешетке B и т. д.

Предположим, что в кристалле бинарного соединения AB имеется n_{iA} междоузельных атомов A и n_{iB} междоузельных атомов B и соответственно n_{VA} и n_{VB} вакансий. Воспользовавшись приемом, который был использован при выводе выражения для концентрации дефектов по Френкелю в элементарных кристаллах, и полагая, что для каждого типа атомов атомов A и B концентрация вакансий равна концентрации междоузельных атомов, получим

$$n_{iA} = n_{VA} = \sqrt{2}N_A \exp\left(-\frac{E_{iA} + E_{VA}}{k_{\mathrm{B}}T}\right), \tag{6.19}$$

$$n_{iB} = n_{VB} = \sqrt{2}N_B \exp\left(-\frac{E_{iB} + E_{VB}}{k_{\mathrm{B}}T}\right). \tag{6.20}$$

Здесь через E_{iA}, E_{VA}, E_{iB}, E_{VB} обозначены энергии образования междоузельных атомов и вакансий в подрешетках A и B, N_A и N_B — концетрации атомов в каждой подрешетке. Заметим, что формулы (6.19) и (6.20) получены без учета изменения термической энтропии, связанного с изменением частот колебаний атомов при возникновении дефектов.

Выше отмечалось, что в ионных кристаллах обычно возникают не парные дефекты по Френкелю, а дефекты по Шоттки. Так, например, в щелочно-галоидных кристаллах вакансия аниона, т. е. «отсутствие отрицательного заряда», проявляется как эффективный положительный заряд, а вакансия катиона — как эффективный отрицательный заряд. Поскольку кристалл в целом должен оставаться электронейтральным, концентрация положительных и отрицательных вакансий должна быть одинаковой. Однако при наличии в кристалле электронов или дырок, а также при образовании сложных дефектов такое равенство не является обязательным.

Электроны принимают участие, например, в образовании так называемых центров окраски в щелочно-галлоидных кристаллах. Простейший такой центр — F-центр (от немецкого Farbe — цвет, окраска) изображен на рис. 6.6. Он представляет собой анионную вакансию, которая, имея эффективный положительный заряд, удерживает при себе свободный электрон. Этот электрон может появиться в кристалле, например, в результате ионизации избыточного атома щелочного металла.

F-центр вызывает появление полос поглощения в видимой области спектра. В результате этого бесцветный щелочно-галлоидный кристалл становится окрашенным.

Точечные дефекты в ионных кристаллах оказывают большое влияние на их электропроводность. Электропроводность щелочно-галоидных кристаллов обусловлена движением заряженных точеч-

ных дефектов — вакансий, междоузельных собственных или примесных атомов. Она называется ионной проводимостью. Изучение ионной проводимости позволяет получать информацию о концентрации и состоянии точечных дефектов.

Точечные дефекты могут возникать также при облучении кристаллов быстрыми частицами (нейтронами, протонами, электронами), осколками деления ядер и ускоренными ионами. Такие дефекты получили название *радиационных дефектов*. В отличие

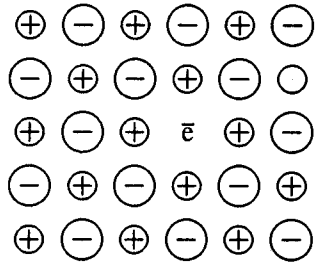


Рис. 6.6. F-центр (центр окраски) в ионном кристалле

от тепловых дефектов, радиационные точечные дефекты термодинамически неравновесны, так что после прекращения облучения состояние кристалла не является стационарным.

Для возникновения радиационных дефектов наибольшее значение имеют упругие столкновения быстрых частиц с атомами кристалла. Если энергия, переданная в результате упругого столкновения от движущейся частицы атому мишени превышает некоторое значение, то атом мишени выбивается из своего положения в кристаллическом пространстве, оставляя вакансию, и движется через кристалл. Наименьшая величина энергии, которую необходимо передать одному из атомов кристалла, чтобы он оказался в ближайшей междоузельной позиции, называется пороговой энергией и обозначается обычно через E_d. Если энергия, переданная атому быстрой частицей меньше E_d, то выбивания атома не происходит, а возникают лишь упругие волны, энергия которых переходит в энергию теплового движения атомов.

Опыт показывает, что E_d примерно в 2–3 раза больше энергии, необходимой для адиабатического перемещения атома из узла решетки в междоузлие. Так, для большинства кристаллов, в которых энергия связи атомов составляет примерно 10 эВ, величина E_d приблизительно равна 25 эВ. Каждый атом кристалла, получивший от быстрой частицы энергию $E > E_d$, может сместиться в междоузлие, в результате чего возникает вакансия и атом в междоузлии. Если при этом значения энергии смещенных атомов, называемых атомами отдачи, значительно превышают E_d, то эти первичные атомы отдачи могут, в свою очередь, создать вторичные атомы отдачи, вторичные — третичные и т. д. до тех пор, пока энергия смещенных атомов не приблизится к пороговому значению E_d. Таким образом возникает каскад атомных смещений (рис. 6.7).

Из рассмотренного механизма следует, что радиационные точечные дефекты, в отличие от тепловых, всегда парные, т. е. это дефекты Френкеля.

Очевидно, что вдоль пути движущейся частицы образуется сильно разупорядоченная область (на рис. 6.7 очерчена штриховой линией). Размеры и форма этой области зависят от энергии, массы

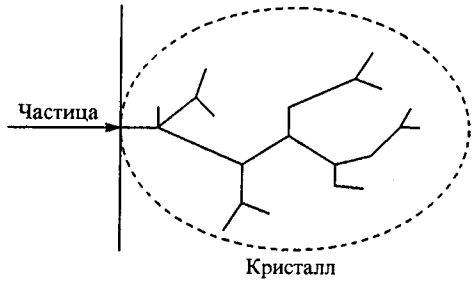


Рис. 6.7. Каскад атомных смещений, в котором образуются радиационные точечные дефекты

и природы бомбардирующей частицы, массы атомов мишени, ее температуры и структуры кристалла.

Образование каскада смещений, как и образование отдельного дефекта Френкеля, происходит за очень короткое время (10^{-13}–10^{-14} с). После этого происходит более длительный процесс релаксации, в конечном счете определяющий число и распределение образовавшихся дефектов, от которых зависят многие физические свойства твердого тела. В очень упрощенной теории Кинчина–Пиза получено выражение для среднего числа смещенных атомов одним первичным атомом с энергией E_a:

$$\nu(E_a) = \frac{E_a}{E_d}. \tag{6.21}$$

При выводе (6.21) предполагалось, что атомы при соударениях ведут себя как твердые шары, и столкновения рассматриваются как изолированные акты упругого соударения двух частиц. Считалось также, что после столкновения оба атома могут участвовать в дальнейших столкновениях. Кроме того, в модели Кинчина–Пиза не учитываются какие-либо корреляции, связанные с периодическим расположением атомов в кристалле. Кроме того, формула (6.21) справедлива при $E_a > 2E_d$.

Во многих твердых телах при комнатной, или даже при более низкой температуре первичные дефекты (вакансии и междоузель-

ные атомы), мигрируя по кристаллу, могут аннигилировать путем рекомбинации, а также объединяться в более устойчивые вторичные дефекты. Окончательный состав дефектов, их концентрация и распределение по глубине мишени зависят от числа и распределения первоначально смещенных атомов, а также от природы кристалла.

При некоторых критических концентрациях радиационных дефектов кристаллическое состояние становится неустойчивым и происходит переход в аморфное состояние. Такой переход наиболее легко происходит в твердых телах с ковалентным типом связи.

6.3. Линейные дефекты — дислокации

Представление о линейных дефектах — дислокациях возникло в начале XX века в результате работ В. Вольтерра и некоторых других исследователей, изучавших упругие свойства однородной изотропной среды.

Для выяснения геометрической природы дислокаций рассмотрим резиновый цилиндр (рис. 6.8). Разрежем его вдоль плоскости S, сместим края разреза так, как показано на рис. 6.8*б*, *в*, и

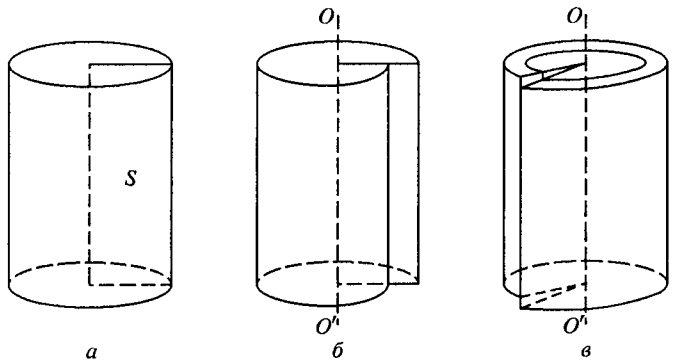


Рис. 6.8. Образование дислокационной линии OO' в упругом цилиндре

склеим. Линия OO', отделяющая область, где произошел сдвиг, от области, где сдвига не произошло, называется *дислокацией*.

В начале 30-х годов Д. Тейлор и другие авторы предположили, что аналогичные дефекты могут существовать и в кристаллах. В отличие от изотропной упругой среды, где относительные смещения краев разреза могут быть любыми, в кристаллах дискретность структуры и анизотропия накладывают ограничения на характер возможных смещений. В этом случае допускаются такие смещения, которые совместимы с кристаллической решеткой. На рис. 6.9 изображена дислокация OO', возникшая в результате сдвига части кристалла на одно межатомное расстояние, и показано

расположение атомов в плоскости, перпендикулярной линии дислокации. Видно, что на n атомных плоскостей ниже плоскости скольжения приходится $n+1$ плоскость выше плоскости скольжения. Дислокация OO', представляющая собой «край» лишней

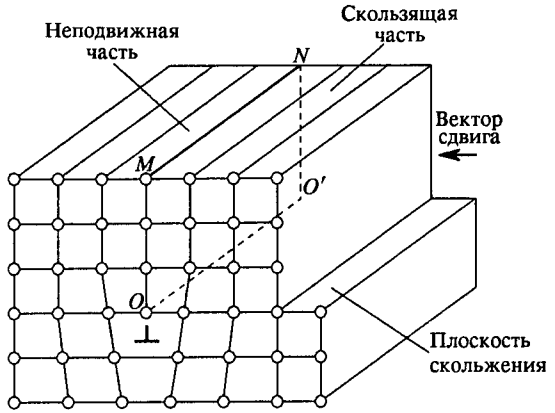


Рис. 6.9. Краевая дислокация OO', возникшая в кристалле в результате сдвига

полуплоскости $MNO'O$, получила название *краевой дислокации*. Краевая дислокация перпендикулярна вектору сдвига. Можно представить себе, что краевая дислокация образуется, если вставить до-

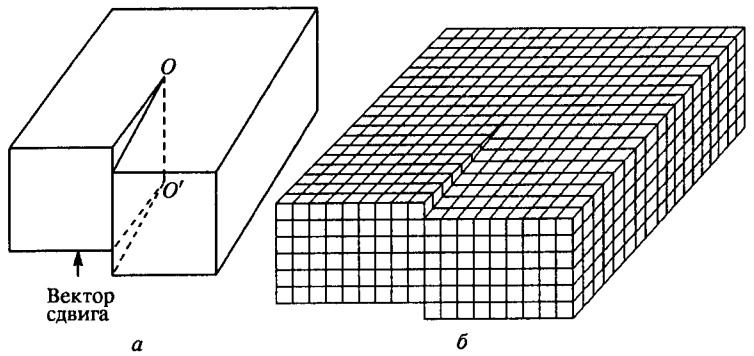


Рис. 6.10. Винтовая дислокация OO', возникшая в результате сдвига

полнительную плоскость $MNO'O$ между плоскостями идеального кристалла.

Дж. Бюргерсом было введено представление еще об одном типе дислокаций.

Предположим, что в кристалле произведен сдвиг так, как показано на рис. 6.10*а*. Линия дислокации OO', отделяющая область,

где сдвиг произошел, от области, где сдвига нет, теперь не перпендикулярна, а параллельна вектору сдвига. В силу того, что кристалл в этом случае можно представить состоящим из одной атомной плоскости, «закрученной» вокруг дислокации OO', как винтовая лестница (рис. 6.10*б*), дислокация была названа *винтовой*.

Рассмотрим теперь случай, когда зона сдвига ограничена не прямой линией, а произвольной кривой (рис. 6.11). Линия OO' на рис. 6.11 представляет собой криволинейную дислокацию. В точке

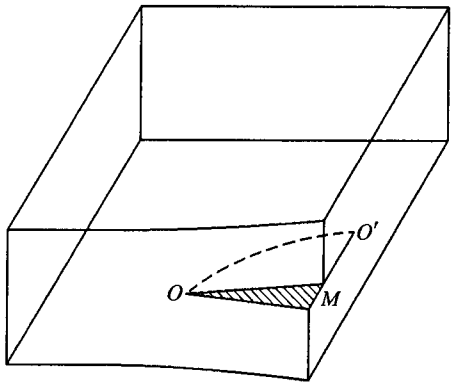


Рис. 6.11. Образование смешанной дислокации OO':
В точке O дислокация имеет винтовой характер, в точке O' — краевой

O дислокация параллельна вектору сдвига и, следовательно, имеет винтовой характер. В точке O' линия дислокации перпендикулярна вектору сдвига, т. е. имеет краевую ориентацию. Такие дислокации получили название *смешанных*.

Для обозначения дислокаций общего вида на чертеже принят символ $\perp$. В случае краевой дислокации «ножка» этого символа направлена в сторону расположения избыточного числа плоскостей, как это показано на рис. 6.9.

6.4. Контур и вектор Бюргерса

Одной из важнейших характеристик дислокации является вектор смещения — *вектор Бюргерса* $\mathbf{b}$, определяемый следующим образом.

Рассмотрим две кристаллические решетки: одну реальную, содержащую дефекты различного типа, другую — идеальную, не содержащую никаких дефектов. Предположим, что в реальной решетке имеются только искажения, вызванные упругими деформациями, тепловыми колебаниями атомов и т. п. В этом случае, несмотря на некоторые нарушения структуры, можно безошибочно указать, к какой элементарной ячейке (или к какому узлу решетки) относятся атомы в реальном кристалле. Взаимно однозначное соответствие между атомами реального и идеального кристалла можно установить и при наличии в кристалле точечных дефектов. При этом в ряде мест кристаллического пространства реального кристалла атомы будут отсутствовать, в каких-то местах будут появляться лишние атомы, но в целом оба кристаллических пространства будут совпадать. Любую область кристаллического пространства реального кристалла, для которой можно установить взаимно однозначное соответствие с кристаллическим пространством идеального кристалла, называют областью *хорошего* кристалла. Участки, где такого соответствия установить нельзя, называют областью *плохого* кристалла.

Замкнутый контур произвольной формы, построенный в реальном кристалле путем последовательного обхода от узла к узлу решетки, не выходя из области хорошего кристалла, называется *контуром Бюргерса*. Устанавливая взаимно-однозначное соответствие между точками контура в реальном кристалле и соответствующими точками в идеальном кристалле, можно построить аналогичный контур в идеальной решетке. Если в реальном кристалле контур был проведен вокруг дислокации (рис. 6.12*а*), то соответствующий контур в идеальном кристалле оказывается разомкнутым (рис. 6.12*б*). Чтобы замкнуть этот контур, его необходимо дополнить вектором $\mathbf{b}$ (рис. 6.12*б*), который называется вектором Бюргерса. Направление вектора Бюргерса определяется следующими двумя условиями.

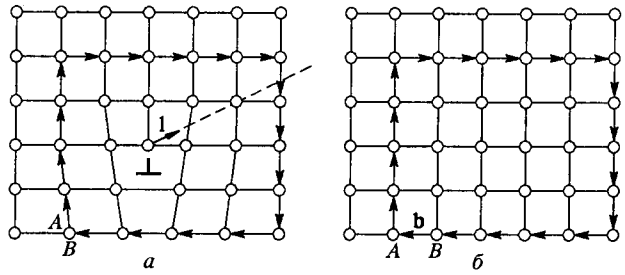


Рис. 6.12. Контур и вектор Бюргерса в реальном (*а*) и идеальном (*б*) кристалле

1. При заданном (в общем случае произвольно) положительном направлении дислокации положительное направление обхода контура Бюргерса определяется по правилу правого винта.

2. Вектор Бюргерса направлен от конечной точки B к начальной точке A (рис. 6.12*б*). На рис. 6.12*а* за положительное направление дислокации принято направление единичного вектора $\mathbf{l}$,

касательного к линии дислокации и направленного за плоскость чертежа.

Можно дать и другое, эквивалентное, определение вектора Бюргерса. В идеальном кристалле проведем по правилу правого винта

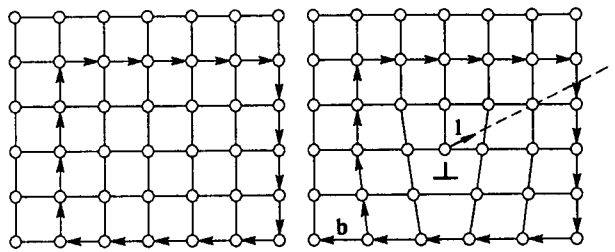


Рис. 6.13. Второе построение контура и вектора Бюргерса

замкнутый контур. Проводя аналогичный контур вокруг дислокации в реальном кристалле, мы обнаружим, что после замыкания контура останется «лишний» вектор $\mathbf{b}$, который и будет вектором Бюргерса (рис. 6.13).

Как мы уже видели, дислокация может возникнуть в результате пластического сдвига в кристалле. Это дает основание интерпретировать вектор Бюргерса как вектор этого сдвига. Построение

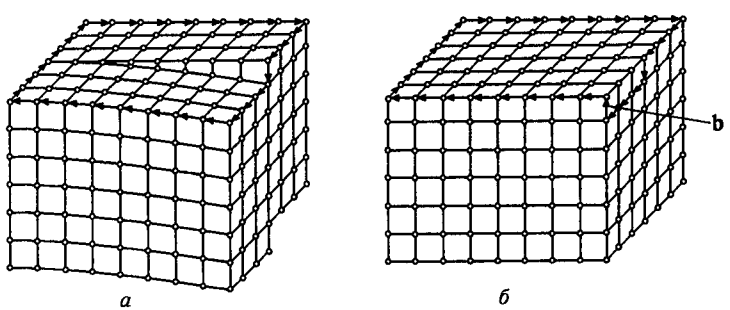


Рис. 6.14. Контур и вектор Бюргерса винтовой дислокации: *а* — реальный кристалл; *б* — идеальный кристалл

контура и вектора Бюргерса для винтовой дислокации показано на рис. 6.14.

Из рис. 6.12–6.14 видно, что вектор Бюргерса краевой дислокации перпендикулярен линии дислокации. В случае же винтовой дислокации вектор $\mathbf{b}$ параллелен линии дислокации.

Дислокации, которые мы сейчас рассмотрели, имеют вектор Бюргерса, равный одной из трансляций кристаллической решетки. Такие дислокации мы будем называть *полными* дислокациями.

Контур Бюргерса может быть смещен вдоль линии дислокации, растянут или сжат в направлении, перпендикулярном линии дислокации; при этом вектор Бюргерса остается постоянным. Вектор Бюргерса может измениться лишь в том случае, если при перемещении контура в новое положение он пересечет участок плохого кристалла. Следовательно, дислокация вдоль всей своей длины имеет постоянный вектор Бюргерса, а значит, она не может оборваться внутри кристалла. Обрыв дислокации может быть только

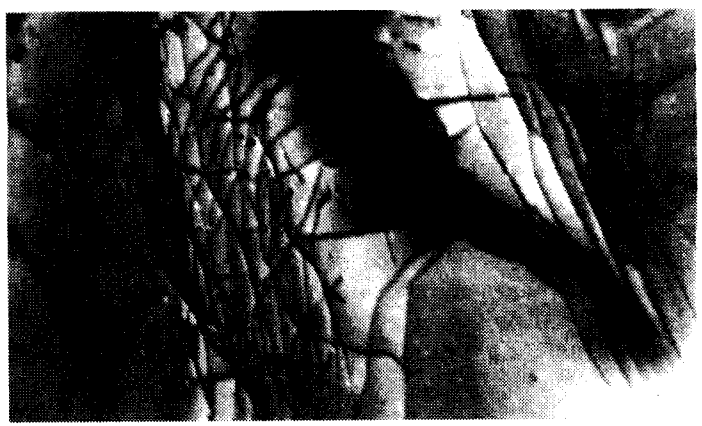


Рис. 6.15. Изображение дислокационной сетки в кристалле кремния, полученное в электронном микроскопе

на поверхности кристалла, на межкристаллитной границе или на другой дислокации. Чаще всего дислокации образуют в кристалле замкнутые петли или сетку взаимосвязанных дислокаций (рис. 6.15).

Из приведенного выше определения вектора Бюргерса следует также, что вектор Бюргерса для контура, замыкающегося вокруг нескольких дислокаций, равен сумме векторов Бюргерса отдельных дислокаций.

Пусть дислокация с вектором Бюргерса $\mathbf{b}_1$ разделяется внутри кристалла на несколько дислокаций с векторами Бюргерса $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$, ..., $\mathbf{b}_n$ (рис. 6.16). Тогда обязательно выполняется условие

$$\mathbf{b}_1 = \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3 + \ldots + \mathbf{b}_n.$$

Если все единичные векторы $\mathbf{l}_i$, определяющие направления линий дислокаций, считать выходящими из одной точки (дислокационного узла), то

$$\sum_{i=1}^{n} \mathbf{b}_i = 0. \qquad (6.22)$$

При этом имеется очевидная аналогия с законом Кирхгофа для электрических токов, втекающих и вытекающих из одного узла электрической цепи.

В кристаллах могут существовать и такие линейные дефекты, как цепочки вакансий или междоузельных атомов. Ясно, что контур Бюргерса, проведенный вокруг области, содержащий такую це-

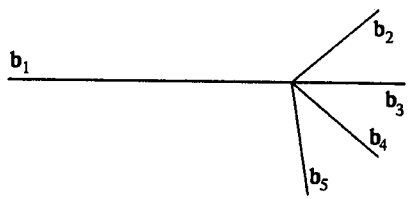


Рис. 6.16. Дислокационный узел

почку точечных дефектов, не отличается от соответствующего контура Бюргерса, проведенного вокруг бездефектной области. Другими словами, для цепочки точечных дефектов вектор Бюргерса равен нулю. Только для дислокаций вектор Бюргерса отличен от нуля.

6.5. Напряжения, необходимые для образования дислокаций в совершенном кристалле

Для того чтобы образовать дислокацию в совершенном кристалле, нужно, как мы видели, произвести сдвиг кристаллической структуры в некоторой части плоскости скольжения. Следовательно, для определения напряжения, необходимого для образования дислокации, нам надо вычислить величину $\tau_{\text{теор}}$ — прочность сдвига в совершенном кристалле. Эту величину называют также *скалывающим напряжением*. Наиболее простой способ оценки величины $\tau_{\text{теор}}$ был предложен Я.И. Френкелем.

Рассмотрим кристаллическую структуру, в которой атомы располагаются по узлам примитивной ортогональной решетки. Обозначим через x смещения, соответствующие приложенному напряжению сдвига τ (рис. 6.17).

При постепенном взаимном смещении атомных плоскостей, показанных на рис. 6.17, в кристалле возникают напряжения τ, препятствующие сдвигу и стремящиеся восстановить нарушенное равновесие. В силу симметрии решетки $\tau = 0$ при $x = nb/2$, где $n = 0, 1, 2, \ldots$; $\tau > 0$, т. е. решетка оказывает сопротивление приложенному напряжению при $0 < x < b/2$, и, наконец, $\tau < 0$ при $b/2 < x < b$. Простейшая функция, удовлетворяющая таким

условиям, есть

$$\tau = k \sin \frac{2\pi x}{b}. \tag{6.23}$$

Коэффициент k в выражении (6.23) есть некоторая постоянная, характеризующая кристаллическую среду. Ее можно определить из закона Гука. При малых смещениях x

$$\sin \frac{2\pi x}{b} \approx \frac{2\pi x}{b},$$

поэтому

$$\tau = k \frac{2\pi x}{b}. \tag{6.24}$$

С другой стороны, для малых смещений выполняется закон Гука:

$$\tau = G \frac{x}{a}, \tag{6.25}$$

где G — модуль сдвига.

Таким образом, можно записать

$$k \frac{2\pi x}{b} = G \frac{x}{a}. \tag{6.26}$$

Отсюда

$$k = \frac{b}{a} \frac{G}{2\pi}.$$

Обратимся теперь к выражению (6.23). Из него видно, что коэффициент k есть не что иное, как максимальное сопротивле-

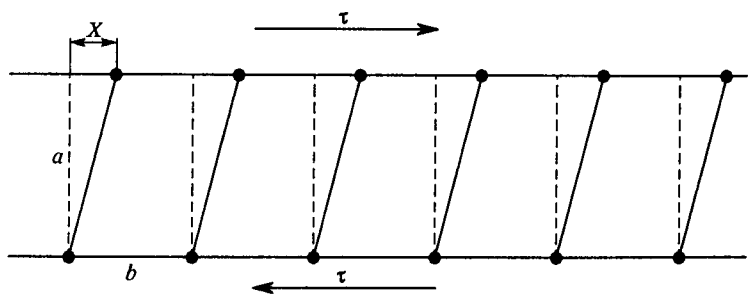


Рис. 6.17. Сдвиг ортогональной решетки

ние сдвигу, оказываемое решеткой при $x = b/4$. Эта величина и принимается за теоретическую прочность кристалла на сдвиг, т. е.

$$\tau_{\text{теор}} = \frac{b}{a} \frac{G}{2\pi}. \tag{6.27}$$

Таким образом, мы получили, что критическое скалывающее напряжение должно составлять примерно

$$\tau_{\text{теор}} \approx \frac{G}{10}. \tag{6.28}$$

Более строгие вычисления с использованием лучших приближений для межатомных взаимодействий в плоскости скольжения дают для величины критического скалывающего напряжения несколько меньшее значение

$$\tau_{\text{теор}} \approx \frac{G}{30}. \tag{6.29}$$

Опыт показывает, что сдвиг в большинстве реальных кристаллов начинается при значительно меньших напряжениях, порядка 10^{-4}–$10^{-5}G$. Такие низкие значения скалывающих напряжений связаны с тем, что сдвиг в кристаллах происходит не путем смещения отдельных атомных плоскостей друг относительно друга, а путем *скольжения* дислокаций, уже имеющихся в кристалле.

Дислокации в кристаллах возникают в процессе получения последних, например, при затвердевании расплава. Точный механизм их образования в настоящее время не известен. Предполагается, что он связан с осаждением вакансий при охлаждении

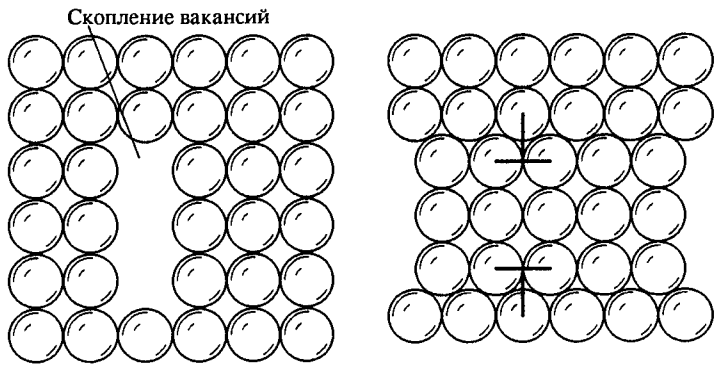


Рис. 6.18. Образование дислокаций в результате захлопывания вакансионной полости

кристалла. При пересыщении кристалла вакансиями может произойти образование дискообразных полостей и их захлопывание с образованием дислокационных петель так, как это показано на рис. 6.18.

Получить кристаллы, не содержащие дислокаций, чрезвычайно сложно. На практике плотность дислокаций, т. е. число дислокационных петель, пересекающих единичную площадку внутри кристалла, колеблется от 10^2–10^3 см$^{-2}$ в наиболее совершенных кристаллах кремния и германия, до 10^{11}–10^{12} см$^{-2}$ в сильно деформированных металлических кристаллах. При некоторых специальных условиях удается получить практически бездислокационные кристаллы кремния и германия.

6.6. Движение дислокаций

Дислокация является такой конфигурацией, которая легко может двигаться через кристалл. Предположим, что дислокация с единичным вектором $\mathbf{l}$ и вектором Бюргерса $\mathbf{b}$ передвигается в плоскости с нормалью $\mathbf{n}$ (положительное направление вектора нормали $\mathbf{n}$ выбираем произвольно). Тогда $(\mathbf{l} \cdot \mathbf{n}) = 0$.

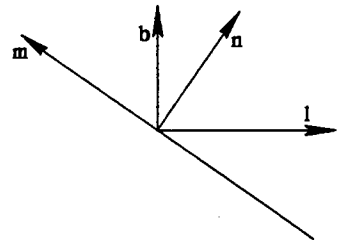


Рис. 6.19. Движение дислокации

Пусть $\mathbf{m}$ — единичный вектор направления движения дислокации (рис. 6.19), определяемый соотношением

$$\mathbf{m} = [\mathbf{n} \times \mathbf{l}]. \tag{6.30}$$

Назовем положительной ту сторону плоскости скольжения, в которую направлен вектор $\mathbf{n}$. Другую сторону назовем отрицательной. Когда дислокация движется по плоскости в направлении $\mathbf{m}$, часть кристалла, расположенная с положительной стороны плоскости, сдвигается на вектор $\mathbf{b}$ относительно части кристалла, находящейся с отрицательной стороны плоскости скольжения.

Рассмотрим следующие два случая.

1. Вектор $\mathbf{b}$ лежит в плоскости перемещения дислокации, т. е.

$$(\mathbf{n} \cdot \mathbf{b}) = 0. \tag{6.31}$$

Такое движение дислокации называется *скольжением*, а плоскость, в которой происходит ее движение, — плоскостью скольжения. Из рис. 6.20 видно, что передвижение дислокации путем скольжения осуществляется за счет небольшой перестройки атомов вблизи линии дислокации (в «плохом» материале).

Скольжение не сопровождается переносом массы и осуществляется под действием небольших касательных напряжений τ. Расчет показывает, что касательное напряжение, необходимое для того, чтобы сдвинуть дислокацию, равно

$$\tau = \frac{2G}{1-\nu} \exp\left[-\frac{2\pi b}{a(1-\nu)}\right]. \tag{6.32}$$

Здесь ν — коэффициент Пуассона, остальные обозначения те же, что и в (6.27). Полагая, что $\nu = 0,3$ и $a = b$, находим $\tau \approx 3 \cdot 10^{-4} G$.

Полученное значение по порядку величины совпадает с величиной критических напряжений, при которых начинается пластическая

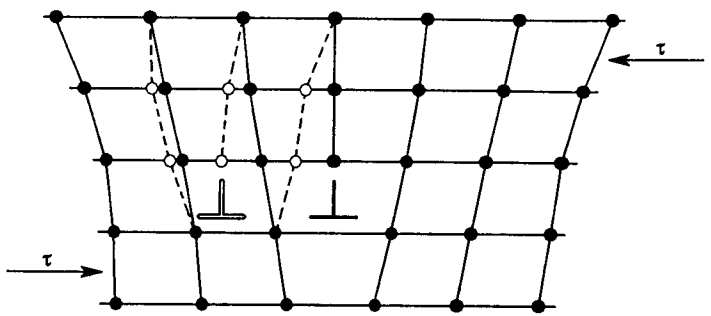


Рис. 6.20. Перемещение дислокации на одно межатомное расстояние путем скольжения

деформация реальных кристаллов. Этот факт свидетельствует о том, что пластическая деформация кристаллов связана с движением дислокаций.

2. Вектор $\mathbf{b}$ не лежит в плоскости перемещения дислокации, т. е.

$$(\mathbf{n} \cdot \mathbf{b}) \neq 0. \tag{6.33}$$

В этом случае движущаяся дислокация оставляет за собой либо вакансии, либо междоузельные атомы в зависимости от знака компоненты $\mathbf{b}$ в направлении вектора $\mathbf{n}$. Если плотность материала в плоскости перемещения сохраняется, то движение дислокации обязательно сопровождается переносом вещества к этой плоскости или от нее за счет диффузии атомов (рис. 6.21). Такое движение называется *переползанием*, так как при движении дислокация «переползает» из своей истинной плоскости скольжения, определяемой условием $(\mathbf{nb}) = 0$. Переползание дислокации играет важную роль при высоких температурах, когда высока диффузионная подвижность атомов.

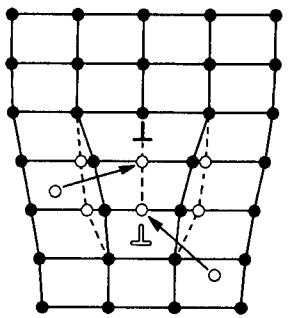


Рис. 6.21. Переползание дислокации за счет поглощения междоузельных атомов

Если вектор $\mathbf{b}$ параллелен вектору $\mathbf{l}$, т. е. дислокация винтовая, то любой вектор $\mathbf{n}$, для которого $(\mathbf{n} \cdot \mathbf{l}) = 0$, также удовлетворяет условию (6.31), т. е. всякое движение винтовой дислокации является скольжением. При этом плоскость скольжения неопределенна. Плоскостью скольжения может быть любая из плоскостей зоны, осью которой является

линия дислокации. Переползание винтовых дислокаций, связанное с диффузионным переносом вещества, невозможно.

6.7. Напряжения, связанные с дислокациями. Энергия дислокаций

При образовании дислокации в кристалле решетка упруго деформируется и вокруг дислокации создается поле упругих напряжений. Поле напряжений вокруг краевой дислокации имеет достаточно сложный вид. По одну сторону от плоскости скольжения, там, где имеется лишняя полуплоскость (см. рис. 6.9), расстояние между атомами уменьшено, т. е. атомы испытывают действие сжимающих напряжений. По другую сторону расстояние между атомными рядами увеличено по сравнению с неискаженным кристаллом, т.е. имеются растягивающие напряжения. Это локальное расширение кристалла получило название *дилатации*. Более простой вид имеет поле напряжений вокруг винтовой дислокации.

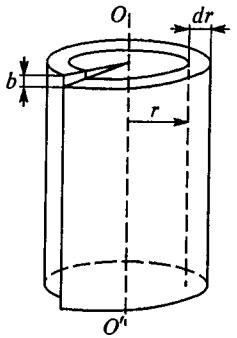


Рис. 6.22. Винтовая дислокация OO', полученная в результате деформации цилиндрической трубки, вырезанной из кристалла

Вырежем мысленно из кристалла цилиндрическую трубку радиуса r и образуем вдоль нее винтовую дислокацию, разрезав цилиндр и сместив края разреза на расстояние b, как это показано на рис. 6.22.

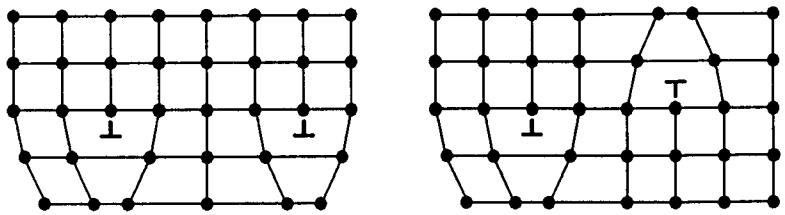
В трубке возникает такая упругая деформация, что при обходе контура длиной $2\pi r$ полное упругое смещение составляет b. Таким образом, средняя упругая деформация равна $b/(2\pi r)$. Воспользовавшись законом Гука, находим среднее напряжение

$$\tau = G\frac{b}{2\pi r}. \tag{6.34}$$

Из (6.34) видно, что поле напряжений прямолинейной дислокации имеет дальнодействующий характер спадая с увеличением расстояния как r^{-1}. На расстоянии 10^3–$10^4 b$ от линии дислокации напряжения составляют величину порядка 10^{-4}–$10^{-5}G$.

Как мы уже видели, при таких напряжениях дислокации могут уже двигаться. Таким образом, если на расстоянии 10^3–$10^4 b$ от дислокации находится другая дислокация, то под действием напряжений, созданных первой дислокацией, вторая может начать скольжение. Из рис. 6.23 легко понять, например, что две краевые дислокации, расположенные в одной плоскости скольжения,

отталкиваются, если они одноименные, и притягиваются, если они имеют разные знаки.



а *б*

Рис. 6.23. Две краевые дислокации, расположенные в одной плоскости скольжения: *а* — дислокации одного знака; *б* — дислокации разных знаков

В последнем случае дислокации могут подойти вплотную друг к другу и аннигилировать (рис. 6.24*а*). При этом из двух «лишних» полуплоскостей образуется одна атомная плоскость. Аннигиляция разноименных дислокаций, расположенных в параллельных плоскостях скольжения, сопровождается образованием междоузельных атомов (рис. 6.24*б*) или вакансий (рис. 6.24*в*). Этот эффект может играть весьма важную роль в образовании точечных дефектов в процессе пластической деформации.

Две винтовые дислокации с одинаковым вектором Бюргерса $\mathbf{b}$, но с разными знаками, движущиеся в одной плоскости скольжения, также будут взаимно уничтожаться.

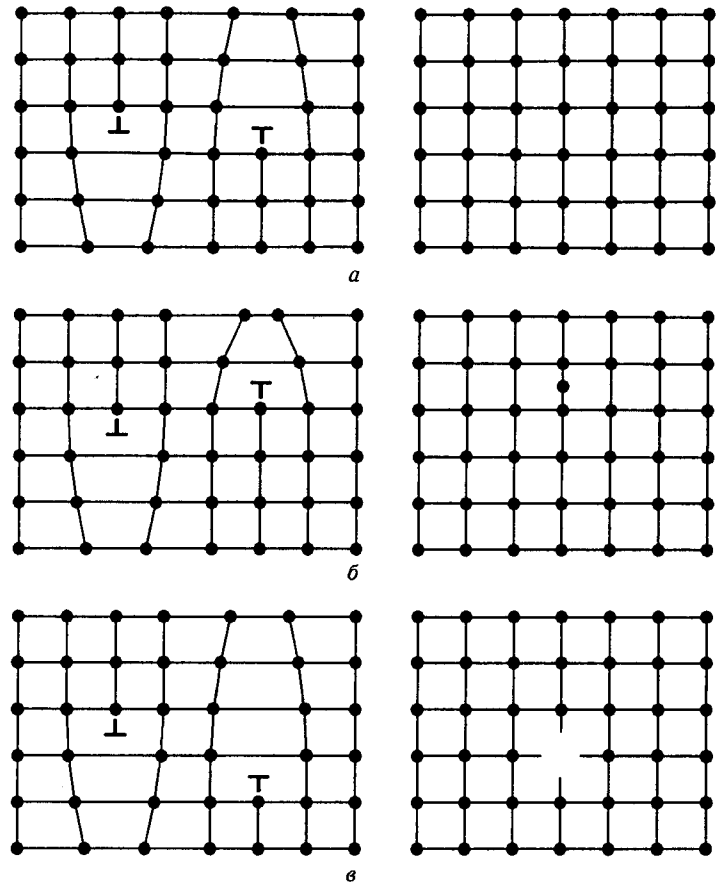
Из (6.34) следует, что при $r \to 0$ напряжения стремятся к бесконечности, т. е. вблизи линии дислокации не выполняется закон Гука. Здесь для определения поля напряжений нужно воспользоваться дискретной атомной моделью. Область кристаллического пространства вблизи линии дислокации, где не выполняется закон Гука, называется *ядром дислокации*. Принимается, что радиус ядра дислокации r_0 приблизительно равен модулю вектора Бюргерса b.

Предполагая, как и ранее, что кристалл ведет себя, как упругое тело, вычислим энергию дислокации. При этом воспользуемся моделью винтовой дислокации, изображенной на рис. 6.22. Чтобы произвести смещение краев разреза, необходимо приложить силы, распределенные по поверхности этого разреза. Очевидно, что энергия дислокации E_d равна работе, совершенной этими силами для создания смещения $\mathbf{b}$, т. е.

$$E_d = \int\limits_S (\mathbf{F}\mathbf{b})\,\mathrm{d}S. \qquad (6.35)$$

Здесь интегрирование производится по всей площади разреза. Для вычисления E_d необходимо найти *среднюю силу* $\mathbf{F}$ в расчете на

единицу площади), приложенную к поверхности во время процесса смещения цилиндра, в центре которого находится дислокация.



а *б* *в*

Рис. 6.24. Аннигиляция двух краевых дислокаций противоположного знака при движении в соседних плоскостях скольжения с образованием атомной плоскости (*а*), междоузельного атома (*б*) и вакансии (*в*)

При малой толщине каждой трубки ее геометрическая форма не имеет особого значения для расчета силы, препятствующей смещению. Величина этой силы не изменится, если развернуть тонкостенную трубку в плоскую пластину (рис. 6.25).

Пластинка испытывает смещение $\mathrm{d}y$ под действием силы $\mathbf{f} \cdot l\,\mathrm{d}r$, приложенной к ее грани с площадью $l\,\mathrm{d}r$. Силу $\mathbf{f}$, отнесенную к единице площади и необходимую для того, чтобы начать сдвиг на величину $\mathbf{b}$ в цилиндрической трубке, расположенной на расстоя-

нии r от линии дислокации, найдем из закона Гука

$$\mathbf{f} = \frac{G\mathbf{b}}{2\pi r}. \tag{6.36}$$

Используемая в интеграле (6.35) сила $\mathbf{F}$ представляет собой среднее значение силы $\langle \mathbf{f}_{\text{ср}} \rangle$ и составляет половину величины $\mathbf{f}$ при смещении $\mathbf{b}$, т. е.

$$\mathbf{F} = \langle \mathbf{f}_{\text{ср}} \rangle = \frac{1}{2}\mathbf{f} = \frac{Gb}{4\pi r}. \tag{6.37}$$

Таким образом, энергия дислокации равна

$$E_d = \int \frac{Gb^2}{4\pi r}\,\mathrm{d}s = \int_{r_0}^{R}\int_{0}^{l} \frac{Gb^2}{4\pi r}\,\mathrm{d}r\mathrm{d}y \tag{6.38}$$

или

$$E_d = \frac{Gb^2 l}{4\pi}\ln\frac{R}{r_0}. \tag{6.39}$$

Здесь l — длина дислокации, r_0 — радиус ядра дислокации.

При фиксированных значениях r_0 и l энергия дислокации зависит от верхнего предела интегрирования R. При этом энергия

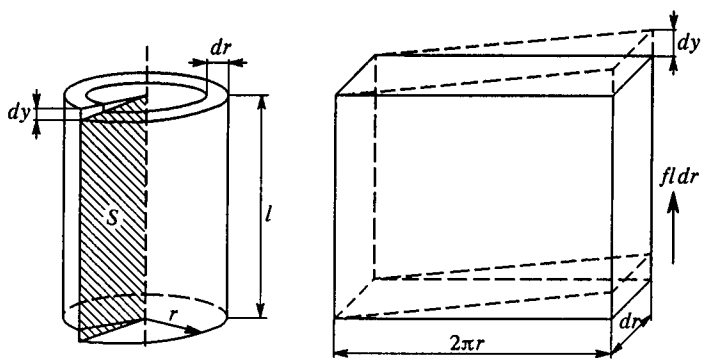


Рис. 6.25. К вычислению энергии дислокации. Цилиндрическая трубка вокруг дислокации развернута в плоскую пластинку

одной отдельной дислокации в бесконечном кристалле, рассчитанная по формуле (6.39), бесконечно велика. Это показывает, что представления, используемые при выводе формулы (6.39), применимы лишь при расчете энергии, сосредоточенной непосредственно в пространстве вблизи линии дислокации.

В реальных кристаллах плотность дислокаций обычно достаточно велика, так что среднее расстояние между дислокациями составляет около 10^4 межатомных расстояний. В случае хаотического распределения дислокаций их взаимодействие может приводить к взаимной компенсации упругих деформаций возле каждой дислокации. Таким образом, упругие деформации снимаются на расстояниях, примерно равных среднему расстоянию между дислокациями, т. е. можно считать, что $R \approx 10^4 b$.

Если вектор Бюргерса $\mathbf{b}$ в (6.39) принять равным 2,5 Å, а модуль сдвига $G \approx 10^{11}\,\text{Н/м}^2$, то E_d, приходящаяся на 1 м длины дислокации, составляет $4 \cdot 10^{-9}$ Дж, или, в расчете на одно межатомное расстояние вдоль линии дислокации, примерно 10^{-18} Дж (около 6 эВ). Это очень большая величина.

Для краевой дислокации несколько более сложные расчеты приводят к выражению

$$E_d = \frac{Gb^2 l}{4\pi(1-\nu)}\ln\frac{R}{r_0}. \tag{6.40}$$

Сравнение выражений (6.40) и (6.39) показывает, что энергии винтовых и краевых дислокаций близки. Энергия дислокации увеличивается с увеличением вектора Бюргерса пропорционально b^2.

При обсуждении точечных дефектов мы видели, что их концентрация сильно зависит от температуры как $\exp\left[-E/(k_{\text{B}}T)\right]$. Одним из важнейших свойств дислокаций является то, что их количество от температуры не зависит. Это связано с тем, что энергия образования дислокаций очень велика, и фактор Больцмана $\exp\left[-E/(k_{\text{B}}T)\right]$ при комнатных температурах не играет существенной роли. Плотность дислокаций в кристаллах зависит, в основном, от методов выращивания, механической обработки и т. д.

6.8. Источники дислокаций

Выше отмечалось, что дислокации возникают в кристаллах в процессе их выращивания. При определенных условиях могут быть получены кристаллы с весьма низкой (около $10^2\,\text{см}^{-2}$ и менее) плотностью дислокаций. В то же время хорошо известно, что при деформации плотность дислокаций возрастает и часто достигает значения $10^{10}\,\text{см}^{-2}$. Для объяснения этого факта необходимо допустить, что внутри кристалла имеются источники дислокаций.

Один из возможных механизмов размножения дислокаций был предложен Ф. Франком и В. Ридом. Действие источника Франка–Рида схематически показано на рис. 6.26.

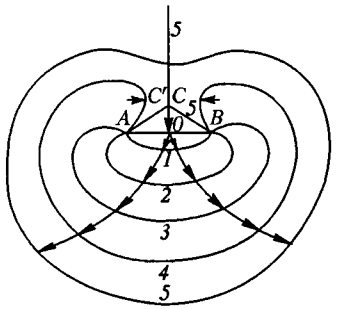


Рис. 6.26. Действие источника дислокаций Франка–Рида

Линия AB представляет собой краевую дислокацию с закрепленными концами. Хотя дислокационная линия не может оборваться внутри кристалла, она может окончиться на некоторой плоскости, повернув в другую сторону или соединившись в узле с другими дислокациями, проходящими через данную плоскость. Такая ситуация изображена на рис. 6.26. Узлы A и B являются точками закрепления дислокации. Закрепление может также произойти на атомах примеси. Франк и Рид обнаружили, что отрезок дислокации AB, расположенный в плоскости скольжения, может действовать как источник неограниченного числа дислокаций. Под действием внешнего механического напряжения τ дислокация начинает изгибаться в плоскости скольжения и занимает сначала положение *1* (рис. 6.26). Заметим, что если бы концы отрезка были свободными, то дислокация стала бы двигаться путем скольжения. Дальнейшее постепенное выгибание дислокации может происходить лишь при непрерывно возрастающем напряжении τ, которое достигает максимального значения в момент, когда дислокация принимает форму полуокружности. При этом *критическое напряжение* равно

$$\tau_{\text{кр}} = \frac{Gb}{l}, \tag{6.41}$$

где l — длина отрезка AB. При τ превышающих $\tau_{\text{кр}}$, конфигурация линии дислокации становится нестабильной и дислокация самопроизвольно расширяется, занимая положения *2,3,4*. В положении *4* части дислокационной петли C и C' будут иметь винтовые компоненты противоположного знака, т. е. они будут двигаться навстречу друг другу в одной и той же плоскости скольжения и взаимно уничтожаться. В результате этого произойдет разделение дислокации на две: внешнюю и внутреннюю (положение *5*). Внешняя дислокация разрастается до поверхности кристалла, а внутренняя занимает исходное положение. После этого весь процесс начинается сначала и продолжается до тех пор, пока приложены внешние напряжения достаточной величины.

Число дислокаций, генерируемых источником Франка–Рида, не ограничено, но в общем случае не все внешние дислокационные петли покидают кристалл. Число дислокаций увеличивается до тех пор, пока в результате взаимодействия упругих полей дислокаций суммарное обратное напряжение не скомпенсирует критическое напряжение сдвига, необходимое для действия источника. После этого источник становится неактивным.

Дж. Бардин и С. Херинг описали другой механизм генерации дислокаций. Отчасти он аналогичен механизму Франка–Рида. В данном случае также осуществляется выгибание закрепленного отрезка дислокации, но не скольжением, а переползанием. Действие источника Бардина–Херинга можно понять, если предположить, что плоскость скольжения краевой дислокации AB на рис. 6.26 лежит не в плоскости листа, как в предыдущем случае, а расположена в плоскости, перпендикулярной к нему. Движение дислокации вверх и вниз может происходить за счет зарождения и поглощения вакансий. Когда расширяющаяся петля перекрывается аналогично C и C' на рис. 6.26, дислокация разрывается, образуется внешняя петля и восстанавливается исходный отрезок AB. Ясно, что действие такого источника происходит при некоторой концентрации вакансий.

Кроме рассмотренных существуют и другие источники дислокаций.

6.9. Взаимодействие дислокаций с точечными дефектами

Во всех реальных кристаллах одновременно содержатся и дислокации, и точечные дефекты. Между ними всегда есть некоторое взаимодействие. Дело в том, что даже вокруг простейших точечных дефектов — вакансий и междоузельных атомов — существуют поля упругих напряжений. Ясно, что междоузельный атом является сильным центром отталкивания и вызывает в решетке напряжения сжатия. Вакансия же, как правило, наоборот, стремится стянуть решетку вокруг себя, и, следовательно, является относительно сильным центром растяжения. Области сжатия и растяжения, как мы видели, существуют и вокруг краевых дислокаций. Поэтому между дислокациями, имеющими краевую компоненту, и между точечными дефектами возникают упругие взаимодействия. Междоузельные атомы и вакансии притягиваются к дислокации. В области растяжения возникает повышенная концентрация междоузельных атомов и пониженная концентрация вакансий, а в области сжатия — наоборот (рис. 6.27).

В большинстве металлов энергия образования вакансий намного меньше энергии образования междоузельных атомов. Например, для благородных металлов типичные значения этих энергий составляют соответственно около 1 и 5 эВ. Поэтому концентрация тепловых междоузельных атомов пренебрежимо мала по

сравнению с концентрацией тепловых вакансий при температурах вплоть до температуры плавления. Заметная концентрация межузельных атомов может быть получена при облучении кристалла или его пластической деформации.

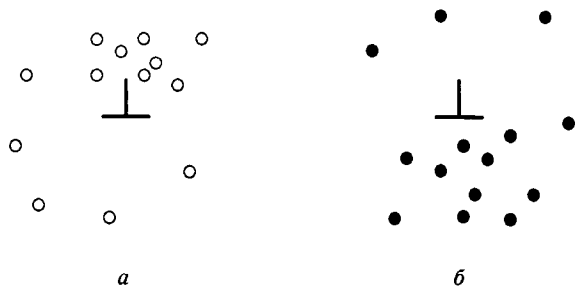


Рис. 6.27. Распределение вакансий (*а*) и междоузельных атомов (*б*) вокруг краевой дислокации

Если в кристалле имеются примесные атомы, то между ними и краевыми дислокациями также существует взаимодействие. Растворенные атомы занимают либо положения замещения, заменяя атомы исходного вещества, либо являются атомами внедрения, располагаясь в междоузлиях. В каждом случае примесь является центром деформации кристаллической решетки. Так же, как и компоненты пар Френкеля, инородные атомы притягиваются дислокациями и располагаются вокруг них. Расчеты показывают, что число избыточных примесных атомов в области, ограниченной радиусами r_0 и R, приходящееся на единицу длины краевой прямолинейной дислокации, составляет

$$\frac{N}{L} = \frac{\pi\beta^2 C_0}{2(k_\mathrm{B}T)^2} \ln\frac{R}{r_0}, \qquad (6.42)$$

где C_0 — равновесная концентрация примеси в областях, где нет дислокаций, а β дается выражением

$$\beta = \frac{Gb^2}{3\pi}\frac{1+\nu}{1-\nu}(V_S - V_A). \qquad (6.43)$$

Здесь V_S и V_A — объемы атомов примеси и атомов матрицы, ν — коэффициент Пуассона.

Из (6.42) видно, что при $R \to \infty$ величина N/L тоже стремится к бесконечности, т. е. прямолинейная дислокация в бесконечном кристалле обладает бесконечной емкостью для примесных атомов. В реальных кристаллах, как уже обсуждалось выше, $R \approx 10^4 b$.

Если принять $\nu = 0,3$, $V_S = 1,1V_A$, $r_0 = 2b$, то при $k_\mathrm{B}T \approx 0,05$ эВ получим $N/L \approx 50b^2C_0$. Для кристаллов, содержащих, например, 2 % примеси, это дает около одного растворенного примесного атома на атомную плоскость, пересекаемую дислокацией. В нелегированных кристаллах этот эффект незначителен.

Точечные дефекты и примесные атомы взаимодействуют также и с винтовыми дислокациями. В большинстве реальных кристаллов в силу их анизотропии искажения, создаваемые дефектами, являются несимметричными. Это и приводит к взаимодействию их со сдвиговыми напряжениями вокруг винтовой дислокации.

Чрезвычайно важным результатом взаимодействия физических точечных дефектов (т. е. вакансий и междоузельных атомов) с дислокациями является их аннигиляция на дислокациях. Механизм такого явления можно понять из рис. 6.28, где изображена

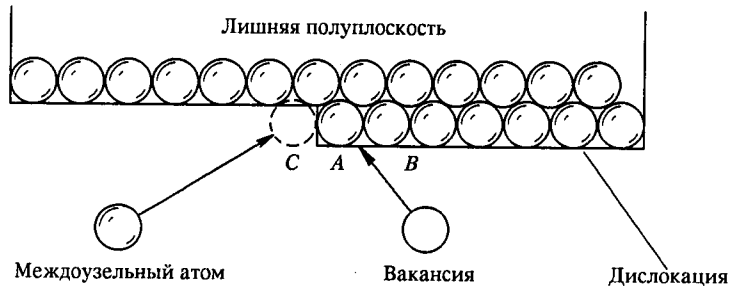


Рис. 6.28. Поглощение точечных дефектов ступенькой на краевой дислокации

краевая дислокация, переходящая из одной плоскости в другую, смещенную на одно межатомное расстояние. Такой переход называется *ступенькой*.

Если к точке A подходит вакансия, то ступенька смещается в положение B, а сама вакансия исчезает. При поглощении междоузельного атома ступенька смещается в положение C. Таким образом, можно сказать, что ступеньки являются своеобразными стоками для точечных дефектов.

Обратный процесс — испускание точечных дефектов ступеньками — с точки зрения термодинамики равновероятен поглощению. В настоящее время общепринято, что ступеньки на дислокациях являются гораздо более важными источниками тепловых точечных дефектов, чем, например, поверхность кристалла.

Кроме рассмотренного выше упругого взаимодействия в большинстве твердых тел имеется электрическое взаимодействие между дислокациями и точечными дефектами. Оно наиболее ярко проявляется в ионных кристаллах.

6.10. Двумерные дефекты в кристаллах — дефекты упаковки, малоугловые границы

Выше мы уже отмечали, что дефекты упаковки, границы зерен и двойников, границы доменов, а также поверхность кристалла относятся к двухмерным дефектам.

Дефекты упаковки представляют собой нарушение закономерного чередования плотноупакованных слоев в реальных кристаллах, структура которых может быть описана в терминах плотнейших упаковок шаров. Рассмотрим, например, трехслойную плотнейшую упаковку. Как мы уже обсуждали в гл. 5, чередование слоев в такой структуре может быть символически записано в виде $\ldots ABCABCABCABC\ldots$ Если, начиная с какого-то слоя, порядок чередования слоев изменить на обратный, то получится *двойник*, структура которого может символически быть записана как $\ldots ABCABC \downarrow BACBAC$, где стрелка отмечает положение двойниковой границы. Если через некоторое количество слоев вновь встретится двойниковая граница, т. е. порядок чередования плотноупакованных слоев снова станет первоначальным, то говорят о *двойниковой прослойке*. При этом чередование слоев для трехслойной упаковки можно представить следующей схемой:

$$\ldots ABCABC \downarrow BACBACBAC \uparrow ABCABC\ldots$$

В предельном случае, если двойниковая прослойка состоит лишь из одного слоя

$$\ldots ABCABC \downarrow B \uparrow CABCABC\ldots,$$

то он называется *дефектом упаковки типа вычитания*. Действительно, такой дефект получается, если из гранецентрированной кубической упаковки изъять один плотноупакованный слой или сдвинуть один слой.

Если двойниковая прослойка состоит из двух слоев

$$\ldots ABCABC \downarrow BA \uparrow BCABC\ldots,$$

то такой дефект называется *дефектом упаковки типа внедрения*, поскольку его можно получить, добавляя к ГЦК-упаковке один лишний плотноупакованный слой.

Если дефект упаковки обрывается внутри кристалла, то его края образуют линейные дефекты, называемые *частичными* или неполными дислокациями, в отличие от рассмотренных выше полных или единичных с вектором Бюргерса, равным вектору трансляции. Образовать частичную дислокацию можно так же, как и единичную, т. е. сделав в кристалле разрез по поверхности S и сместив края разреза на вектор $\mathbf{b}$ (см. рис. 6.8). Если вектор $\mathbf{b}$ меньше вектора элементарной трансляции решетки, то будет наблюдаться несовпадение решеток по обе стороны поверхности разреза. Край поверхности несовпадения и является частичной дислокацией. Заметим, что при образовании единичной дислокации имеет место совпадение решеток по обе стороны поверхности S.

В случае несовпадения решеток поверхность разреза S будет иметь, вообще говоря, высокую энергию. Поэтому во многих кристаллах такие смещения не происходят. Исключение составляют кристаллы, построенные на базе плотнейших упаковок, в которых дефекты упаковки и связанные с ними частичные дислокации образуются относительно легко.

Реальные кристаллы очень часто состоят из большого числа мелких монокристаллов, разделенных некоторыми зонами перехода, которые называются границами зерен. *Граница зерна* представляет собой поверхность раздела между двумя монокристаллами различной ориентации, примыкающих друг к другу таким образом, что отсутствует нарушение непрерывности (сплошности) вещества. Долгое время считалось, что это аморфный слой толщиной в несколько сотен ангстрем. Однако к настоящему времени

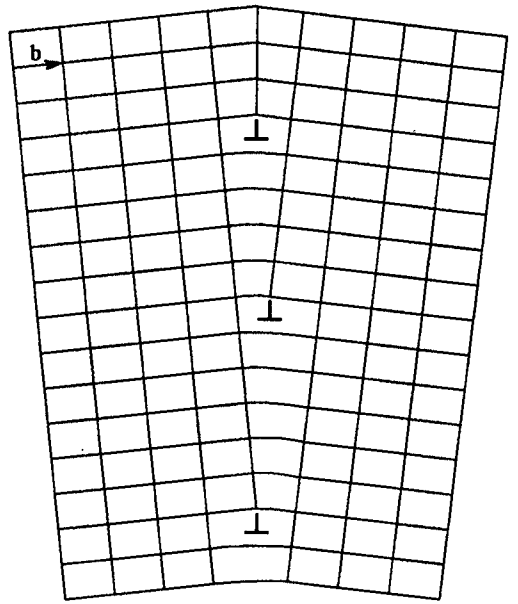


Рис. 6.29. Малоугловая межзеренная граница, представляющая собой ряд краевых дислокаций

надежно установлено, что ширина области «плохого» материала на границе между зернами не превышает одного-двух межплоскостных расстояний.

Бюргерсом было высказано предположение, что границы зерен с малым углом разориентировки (границы блоков мозаики)

состоят из совокупности дислокаций. Это предположение считается сейчас доказанным многочисленными экспериментальными исследованиями. Схематически малоугловая граница, разделяющая два зерна, показана на рис. 6.29. Из рисунка видно, что малоугловая граница разделяет монокристаллические зерна, ориентация которых отличается незначительно. В реальных кристаллах угол разориентировки меняется от нескольких угловых секунд до 3–5°. Угол разориентивки связан с модулем вектора Бюргерса b краевых дислокаций малоугловой границы и расстоянием D между ними соотношением

$$\operatorname{tg}\theta \approx \theta \approx \frac{b}{D}. \qquad (6.44)$$

Границы зерен оказывают существенное влияние на многие свойства кристаллов, в частности, на величину электропроводности, поглощение ультразвука, на оптические свойства и т. д. Наличие границ приводит, например, к тому, что в поликристаллах коэффициент диффузии примеси значительно больше, чем в монокристаллах.

Глава 7

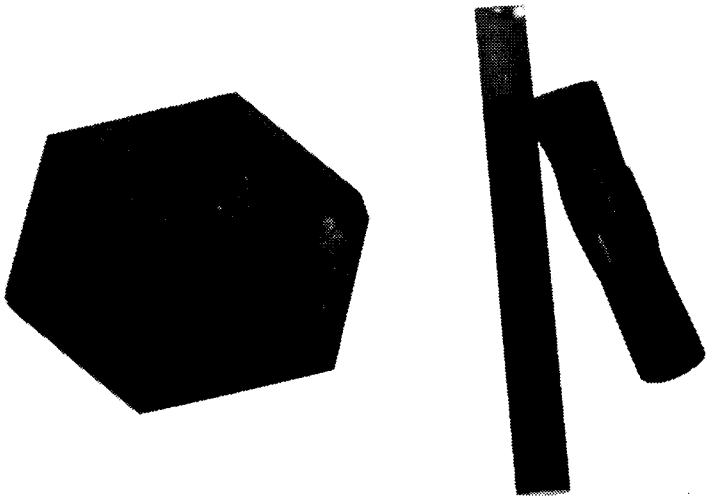
СТРУКТУРА РЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ, ЧАСТИЧНО УПОРЯДОЧЕННЫХ И АМОРФНЫХ ТЕЛ

7.1. Монокристаллы и поликристаллы

Важнейшим свойством кристаллов является их способность к самозарождению и росту. Кристаллы чаще всего образуются *при охлаждении расплава, из паров и из раствора.*

Кристаллические вещества, встречающиеся в природе, а также искусственно выращенные кристаллы, представляют собой либо *монокристаллы*, либо *поликристаллы.*

Монокристалл — это одиночный однородный кристалл, имеющий единую кристаллическую решетку и характеризующий-



а *б*

Рис. 7.1. Монокристаллы цитрина (разновидность кварца) (*а*) и кристаллы лейкосапфира и рубина (*б*), выращенные в лаборатории

ся, как правило, анизотропией физических свойств. Внешняя форма монокристалла определяется симметрией и закономерно-

стями внутреннего строения, т. е. его атомной структурой, а также условиями кристаллизации.

Из растворов и паров монокристаллы, как правило, растут в виде правильных многогранников с плоскими и гладкими гранями и прямыми ребрами. Примерами таких хорошо ограненных монокристаллов являются алмаз, исландский шпат, кварц (рис. 7.1*а*) и другие кристаллы. При выращивании из расплава в большинстве случаев образуются монокристаллы, не имеющие такой огранки. Так выглядят кристаллы лейкосапфира и рубина, применяемые для создания твердотельных лазеров (рис. 7.1*б*). Для применений в микроэлектронике в больших количествах выращивают кристаллы кремния в виде цилиндров (рис. 7.2).

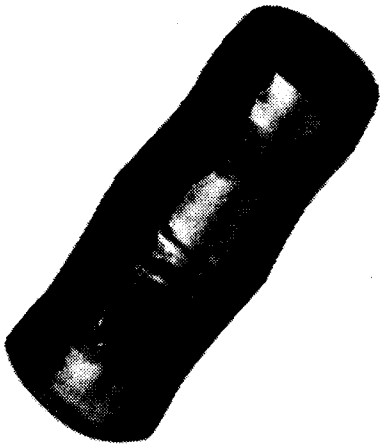


Рис. 7.2. Монокристалл кремния

Бурное развитие микро- , опто- и наноэлектроники потребовало получения полупроводников в виде пленок, имеющих монокристаллическую структуру. Такие *монокристаллические пленки* выращивают методами эпитаксии. Эпитаксиальные пленки получают как на подложках из того же самого материала (автоэпитаксия), так и на подложках из другого материала (гетероэпитаксия). В некоторых особых условиях можно вырастить монокристаллы в виде тонких игл. Эти кристаллы получили название *нитевидных*. Нитевидные кристаллы имеют более высокую прочность, чем обычные кристаллы, что обусловлено их более высоким структурным совершенством.

По степени совершенства реальные монокристаллы подразделяются на *мозаичные* (*блочные*) кристаллы и *немозаичные*. Наиболее совершенные немозаичные (почти идеальные) монокристаллы содержат только точечные дефекты. Так, в полупроводниковой технике широко используются бездислокационные кристаллы кремния и германия. В менее совершенных немозаичных монокристаллах могут присутствовать также дислокации и дефекты упаковки.

Как показали микроскопические и рентгеноструктурные исследования, мозаичная структура характерна для большинства монокристаллов. Весь монокристалл в этом случае представляет собой мозаику мелких, размером порядка 1 мкм, слабо разориентированных друг относительно друга блоков. Эти блоки иногда называют

также зернами. Угол максимальной разориентации блоков составляет для различных монокристаллов от 10–15″ до 10–15′. Установлено, что блоки являются достаточно совершенными областями, в которых очень мало дислокаций, а границы блоков состоят из дислокационных сеток. Выше в § 6.10 мы уже обсуждали, как выстроенная определенным образом последовательность дислокаций образует малоугловую границу и приводит к разориентации блоков. Дислокации на границах блоков являются, таким образом, элементарными источниками суммарного поля поворотов кристаллической решетки, характеризующего мозаичность кристалла.

Рассмотрим простейшую дислокационную модель симметричной границы двух монокристаллических блоков, изображенную на рис. 7.3. Через участки AB и BC узловой плоскости, показанной на рис. 7.3, внутрь блоков входит больше атомных плоскостей, чем через участки FE и EH. Все «лишние» плоскости, отвечающие дислокациям, оканчиваются внутри кристалла и образуют некоторую «испорченную» область между блоками *1* и *2*, т. е. границу блоков. Край каждой лишней плоскости представляет собой краевую дислокацию, так что вся граница блоков представляет собой ряд краевых дислокаций. Угол разориентации блоков θ, как уже отмечалось выше, определяется отношением вектора Бюргерса b к расстоянию D между дислокациями в границе:

$$\theta = \frac{b}{D}.$$

Для границы, изображенной на рис. 7.3, ось разориентации блоков, т. е. ось, поворот вокруг которой переводит блок *1* в блок *2*, лежит в плоскости границы зерен, т. е. она перпендикулярна к вектору $\mathbf{n}$. Такая граница называется *границей наклона*. Как мы видим, граница наклона реализуется в виде ряда краевых дислокаций, параллельных оси поворота и обладающих вектором Бюргерса, направленным вдоль нормали к границе.

Если ось разориентации блоков перпендикулярна их границе, т. е. параллельна вектору нормали $\mathbf{n}$, то граница называется *границей кручения*. Граница кручения может быть представлена в виде сетки винтовых дислокаций. При промежуточных углах между осью разориентации и нормалью к границе зерен мы имеем смешанную границу.

Рассмотренные дислокационные модели границ блоков являются простейшими. Анализ строения границ в реальных кристаллах требует привлечения не только геометрических, но и других дополнительных соображений. Так, например, появляются определенные ограничения, связанные с условием минимума энергии дислокаций, составляющих границу. В первом приближении это условие можно заменить условием минимума суммарной длины дислокаций, образующих границу блоков. Как правило, реаль-

ные границы представляют собой не набор отдельных дислокаций, а дислокационную сетку. Такие двухмерные дислокационные сетки могут образовывать границы блоков с различной степенью разориентации (от нескольких секунд до нескольких градусов).

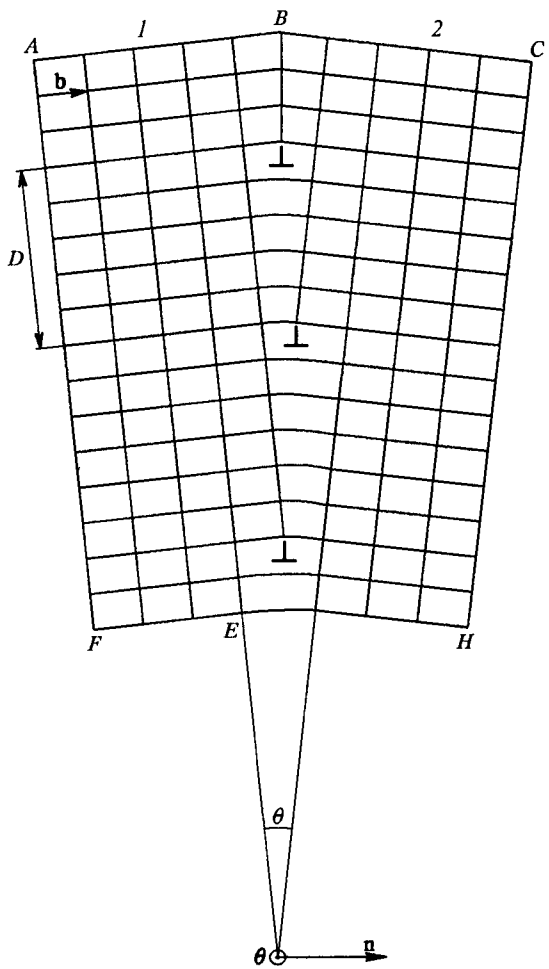


Рис. 7.3. Граница между блоками *1* и *2*, представляющая собой вертикальный ряд краевых дислокаций

При очень слабой разориентации блоков расстояния между дислокациями становятся сравнимыми с размерами самих блоков. При этом дислокационная сетка из плоской превращается в объемную.

Поликристаллы образованы многими сросшимися между собой мелкими кристалликами. Их обычно называют также *зернами* или *кристаллитами*. Средний размер таких кристаллитов может колебаться от 1–2 мкм до нескольких миллиметров. Кристаллиты, в свою очередь, могут разбиваться на блоки мозаики, имеющие размеры порядка 1 мкм. Кристаллические зерна в поликристаллах ориентированы, как правило, хаотически. Поэтому в поликристаллах анизотропия свойств, характерная для монокристаллов, не наблюдается. В то же время в ряде поликристаллов может возникать некоторая преимущественная ориентация зерен, которая получила название *текстуры*. Текстурированный поликристалл аналогично монокристаллу может обладать анизотропией физических свойств. Физические свойства поликристаллов обусловлены как самими монокристаллическими зернами, так и межзеренными границами.

Долгое время считалось, что межзеренные границы в поликристаллах представляют собой аморфные прослойки. Однако в настоящее время достаточно надежно установлено, что они имеют дислокационную структуру. При очень больших углах разориентации зерен дислокации в границе настолько сближаются, что анализ структуры границ требует учета атомной структуры ядра дислокации.

Обычно в поликристаллах, кроме дислокаций, имеется большое количество точечных дефектов — вакансий и междоузельных атомов, а также атомов примесей. Все эти дефекты взаимодействуют с межзеренными границами. Границы могут служить источниками или стоками вакансий и междоузельных атомов, а также ловушками для примесных атомов. Они являются местами закрепления отдельных дислокаций.

Из-за наличия межзеренных границ энергия поликристалла выше, чем энергия монокристалла из тех же частиц. Дополнительная энергия представляет собой энергию границ блоков, которая складывается из упругой энергии напряжений вокруг дислокаций, составляющих границу. Таким образом, поликристалл представляет собой метастабильное состояние твердого тела. Тем не менее, при затвердевании расплавленного вещества, т. е. при кристаллизации, если не принимать специальных мер по поддержанию его однородности, образуются именно поликристаллы, а не монокристаллы. Поэтому большинство минералов, металлов, сплавов, керамических материалов находится в поликристаллическом состоянии.

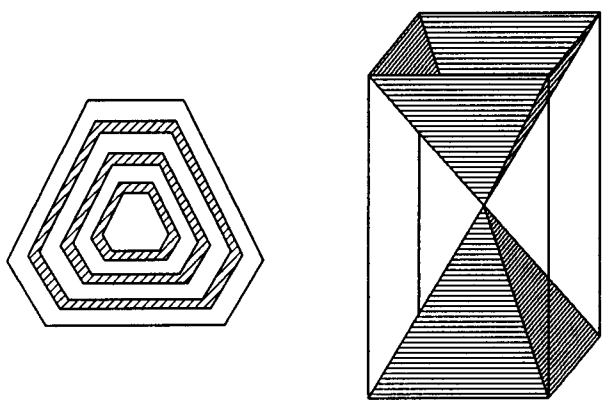
Если поликристалл подвергнуть длительному отжигу, т. е. выдержке при высокой температуре, то происходит преимущественный рост отдельных зерен за счет других. Этот процесс получил название *рекристаллизации*. Рекристаллизация приводит к образованию крупнозернистых поликристаллов или монокристаллов.

7.2. Зонарное и секториальное строение кристаллов

Очень часто в процессе роста кристаллов тот или иной фактор, существенно влияющий на скорость роста, например степень пересыщения раствора, меняется периодически. В этом случае монокристалл приобретет характерную структуру, которую называют *зонарной структурой*. Зонарная структура особенно характерна для кристаллов природных минералов и кристаллов, выращиваемых из растворов и паров.

Примесь, имеющаяся в растворе, из которого растет кристалл, захватывается по-разному в различные моменты времени роста одной и той же грани, главным образом, в силу непостоянства скорости роста. В результате на срезах монокристаллов можно наблюдать характерную слоистость, параллельную граням кристалла. Для различных кристаллов, выращенных в разных условиях, расстояние между соседними слоями может составлять единицы и десятки микрометров.

В качестве примера на рис. 7.4*а* схематически приведена зонарная структура монокристалла алюмокалиевых квасцов, выращенных в условиях квазипериодических изменений пересыщения



а *б*

Рис. 7.4. Зонарная структура кристалла алюмокалиевых квасцов, наблюдаемая в микроскоп (*а*); пирамиды роста в ромбическом кристалле (*б*)

раствора. Светлым слоям на рисунке соответствует более низкое пересыщение раствора, при которой кристалл растет медленнее, менее прозрачным — более высокое, когда грань растет быстрее, образуя большое количество структурных дефектов и включений примеси.

Рост кристаллического образца происходит из монокристалла, который образовался в природных условиях или был внесен экспериментатором в среду, из которой растет кристалл. Такой кристалл называется затравкой. Допустим, что размеры кристалла-затравки очень малы, т. е. будем считать, что кристалл растет из точки. В процессе роста, когда кристалл, начиная с момента зарождения, остается подобным себе, изменяя только размеры, каждая перемещающаяся вершина образует в пространстве некоторую линию — прямую, а каждое ребро — плоскость. Если провести в кристалле эти линии и плоскости, то весь объем кристалла будет разделен ими на *пирамиды роста*. Вершиной каждой из этих пирамид будет начальная точка роста, а основаниями — грани кристалла. В этом случае говорят о секториальном строении кристалла.

Если кристаллический многогранник образован комбинацией простых форм, то грани каждой простой формы образуют свои пирамиды роста. На рис. 7.4*б* приведена схема пирамид роста некоторого кристалла ромбической сингонии, огранка которого образована системой из трех пинакоидов. Такие структуры, наблюдающиеся у реальных монокристаллов, часто называют *структурой песочных часов*.

Из свойства анизотропии кристалла следует, что грани разных простых форм растут с различными скоростями и соответствующие пирамиды (секторы) роста обладают разными свойствами, в частности, разной способностью поглощать примеси. Пирамиды роста разных простых форм одного и того же кристалла обнаруживают значительные различия в микротвердости, в значениях коэффициентов преломления света и т. д. Более того, поскольку реальные грани одной простой формы могут расти с неодинаковыми скоростями, это может привести к различию формы их пирамид роста. Заметим, что секториальное строение проявляется при любой форме затравки, т. е. если затравка имела форму пластины, стержня и т. д.

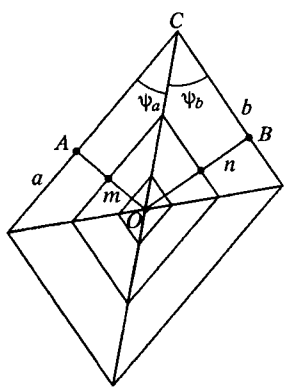


Рис. 7.5. Определение относительной скорости роста граней по секториальной структуре кристалла

В большинстве случаев наблюдаются более сложные образования, которые получаются из нескольких пирамид роста, соответствующих разным простым формам кристалла. Пирамиду роста, соответствующую грани с индексами (hkl), принято обозначать теми же индексами, заключенными в угловые скобки, т. е. $\langle hkl \rangle$.

Исследуя секториальное и зонарное строение кристалла, можно экспериментально определить скорость роста различных граней кристалла. Под скоростью роста грани понимают ее перемещение в процессе роста в направлении ее нормали в

единицу времени. На рис. 7.5 схематически показан разрез кристаллического образца, перпендикулярный некоторому его ребру. Пусть грани a и b кристалла принадлежат разным простым формам и имеют разную скорость роста, а прямая OC является сечением плоскости раздела между пирамидами роста граней a и b. Отношение скоростей роста граней a и b может быть найдено как отношение длин перпендикуляров, опущенных из точки начала роста O на растущие грани a и b, т. е.

$$\frac{v_a}{v_b} = \frac{OA}{OB}. \tag{7.1}$$

Аналогично, отношение скоростей роста может быть выражено также через отношение синусов углов ψ_a и ψ_b:

$$\frac{v_a}{v_b} = \frac{\sin\psi_a}{\sin\psi_b}. \tag{7.2}$$

Эксперименты показывают, однако, что постоянство скоростей роста грани в течение всего процесса образования кристалла представляет собой редкое явление. Поэтому граница между пирамидами роста двух соседних граней не является плоскостью, а получается или изогнутой, или ступенчатой. Часто в процессе роста происходит постепенное изменение скоростей роста отдельных граней, вследствие чего внешняя форма кристаллического образца может существенно меняться. На рис. 7.6 изображено сечение кристалла, у которого скорости роста граней a и b изменялись во времени. Вначале скорость роста грани a была меньше скорости роста грани b (отрезок границы пирамид роста *1–2*), потом скорости сравнялись (отрезок *2–3*) и в дальнейшем грань a стала расти быстрее грани b.

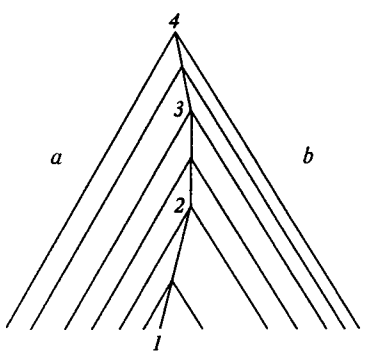


Рис. 7.6. Искривление межсекториальной границы при переменной скорости роста соседних граней

Таким образом, зонарное и секториальное строение в той или иной степени присуще большинству как природных кристаллов, так и выращенных искусственным путем, и оно отражает как особенности атомного строения кристалла, так и условия, в которых образовался конкретный кристаллический индивидуум.

7.3. Кристаллы-двойники

Хорошо ограненные одиночные монокристаллы чаще всего могут быть получены лишь в лаборатории. В природных условиях кристаллы растут обычно в виде сростков и двойников. *Сростки* кристаллов представляют собой образцы, которые состоят из нескольких монокристаллов, располагающиеся друг относительно друга в произвольной, случайной ориентации. Такие случайные сростки называются *друзами*. На рис. 7.7 показана друза природного кварца (горного хрусталя).

Рис. 7.7. Друза природного кварца (горного хрусталя)

Двойником называется кристаллический образец, состоящий из закономерно разориентированных по отношению друг к другу областей. Эти области называются *компонентами* двойника. Кристаллические структуры компонент двойника связаны некоторым изометрическими преобразованиями, которые называются *операциями двойникования*.

В узком смысле слова двойник должен обладать двумя компонентами, а в качестве операции двойникования должна выступать операция второго порядка, т. е. поворот на 180°, отражение в плоскости симметрии, инверсия или трансляция. Однако встречаются

и многокомпонентные «двойники», для которых операции двойникования представляют собой повороты вокруг осей третьего, четвертого и шестого порядка, а также трансляции на некоторый вектор, не равный трансляции решетки.

С точки зрения атомной структуры, двойниковое срастание кристаллов представляет собой закономерное наложение в некоторой области вблизи двойниковой границы двух одинаковых кристаллических решеток, расположенных относительно друг друга по закону операции двойникования.

В качестве простейшего примера двойника рассмотрим кристаллическую структуру, которая описывается трехслойной плотнейшей упаковкой с незаполненными пустотами, например, структуру меди. Представим себе, что закон укладки плотноупакованных слоев, начиная с некоторого слоя C, меняется на зеркально-отраженный:

$$\ldots CABCABCAB\,C\,BACBACBAC\ldots$$

В такой структуре по обе стороны от выделенного слоя C сохраняется закон трехслойной упаковки. В этом случае операция двойникования представляет собой отражение в плоскости симметрии, перпендикулярной оси третьего порядка плотноупакованной структуры.

Сдвойникованный кристалл можно получить путем однородного сдвига одной части кристалла (кристаллического пространства) относительно другой. При этом сдвиг должен осуществляться таким образом, чтобы изменилась ориентация части кристалла, но не его структура.

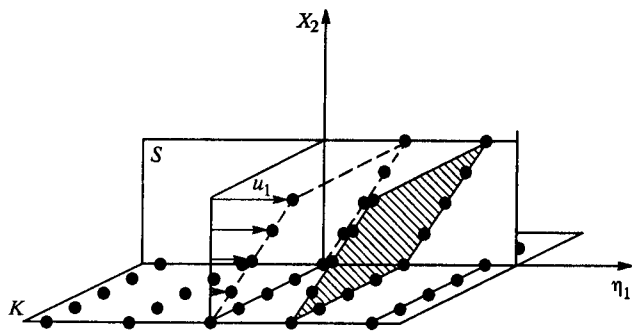


Рис. 7.8. Описание двойникования методом сдвига:
Элементы двойникования: S — плоскость сдвига; K — плоскость двойникования; η_1 — направление сдвига

Рассмотрим геометрические характеристики такого сдвига для кристалла с ортогональной решеткой (рис. 7.8). Пусть перпендикулярно оси X_2 расположена некоторая узловая плоскость K, которая называется *плоскостью двойникования*. Все узлы решетки, расположенные выше плоскости K, смещаются в направлении вектора η_1 на величину u_1, пропорциональную расстоянию от K, которое равно координате x_2 узла решетки. Таким образом,

$$u_1 = g \cdot x_2. \tag{7.3}$$

Величина g характеризует однородную сдвиговую деформацию и называется *мощностью сдвига*. Плоскость S, перпендикулярная K и содержащая вектор направления сдвига η_1, называется *плоскостью сдвига*.

Нетрудно видеть, что такой сдвиг может быть описан как некоторый поворот на угол α верхней части кристалла в плоскости S, причем величина g может быть выражена через угол поворота

$$g = \frac{u_1}{x_2} = \operatorname{tg}\alpha. \tag{7.4}$$

Таким образом, часть кристалла, лежащая сверху от плоскости двойникования окажется в иной ориентации относительно нижней части кристалла, т. е. образуется кристалл-двойник.

В качестве примера рассмотрим двойникование в кристаллах кальцита $CaCO_3$. Механическое двойникование в этих кристаллах давно известно и легко может быть осуществлено экспериментально. Кристалл кальцита обычно представляет собой ромбоэдр. Если положить ромбоэдр кальцита тупым ребром на деревянный

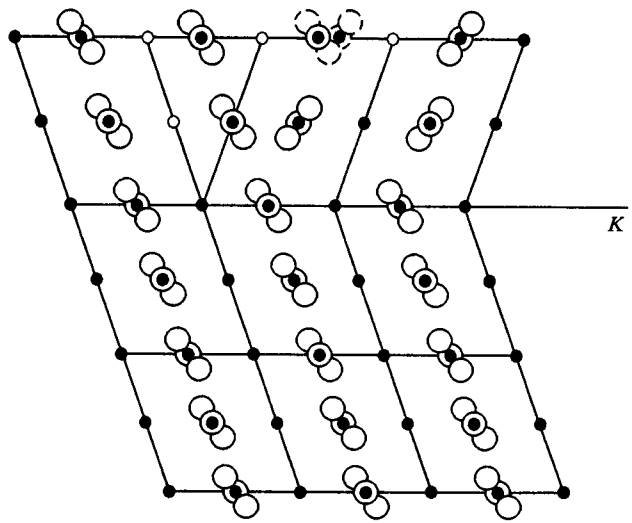


Рис. 7.9. Схематическое представление атомной структуры кристалла-двойника кальцита

желоб и нажимать ножом на верхнее ребро, то образуется кристалл-двойник. Структура двойниковой границы схематически показана на рис. 7.9. Двойниковый сдвиг переводит ионы кальция Ca^{2+} и центры групп CO_3^{2-} в аналогичные положения в элементарной ячейке, как и в другой компоненте, однако ориентация треугольных групп CO_3 оказывается иной. Оси третьего порядка в обеих компонентах, которым перпендикулярны плоскости групп CO_3, составляют друг с другом угол $\approx 52,5°$.

Полный набор изометрических операций, совмещающих компоненты двойника, зависит не только от взаимной ориентации компонент, но и от их собственной симметрии. Пусть компонента I преобразуется в компоненту II операцией двойникования d, а компоненты двойника инвариантны относительно взаимно изоморфных групп G_{I} и G_{II}. Тогда операция d_i

$$d_i = d * g_i^{\mathrm{I}}, \tag{7.5}$$

где g_i^{I} принадлежит группе G_{I}, снова дает операцию двойникования, преобразующую компоненты друг в друга. При этом разным операциям g_i^{I} в общем случае соответствуют разные операции двойникования d_i.

Аналогично все операции двойникования можно получить, используя в (7.5) операции симметрии g_i^{II}, принадлежащие группе симметрии второй компоненты двойника G_{II}. Таким образом, мы можем построить точечную группу G_d, относительно которой будет инвариантен кристалл-двойник как целое.

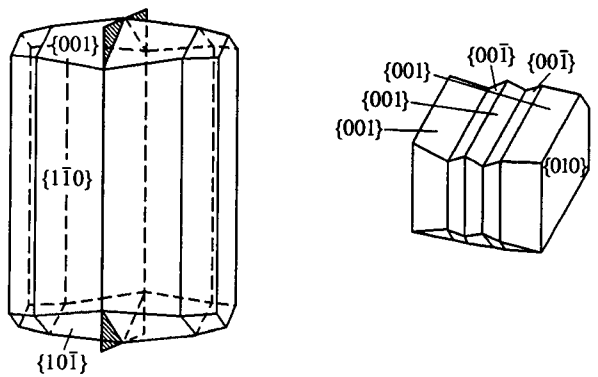
Если группа G_d содержит группу G_{I} (или G_{II}) в качестве подгруппы индекса 2, то можно заметить, что такая группа изоморфна одной из черно-белых групп симметрии. Операции симметрии g_i^{I} и g_i^{II} соответсвуют обычным одноцветным операциям, а операции d_i — черно-белым. Это означает, что в таком кристалле-двойнике можно выделить компоненты цветом — черным и белым.

Если число компонент двойника больше 2, то его симметрию можно представить группами цветной симметрии, «раскрашивая» каждую компоненту в свой цвет.

В качестве примеров кристаллов-двойников рассмотрим некоторые из наиболее часто встречающихся. Для ряда минералов двойниковые образования настолько характерны, что способы срастания компонент получили названия «законов».

Альбитовый закон характерен для триклинных кристаллов альбита $NaAlSi_3O_8$. Два одиночных кристалла срастаются по плоскости (010), причем один повернут относительно другого на угол 180°. При этом очень часто встречаются сростки, состоящие из нескольких сдвойникованных таким образом компонент. Такие образования обычно называют *полисинтетическими двойниками*. Особенно часто полисинтетические двойники встречаются

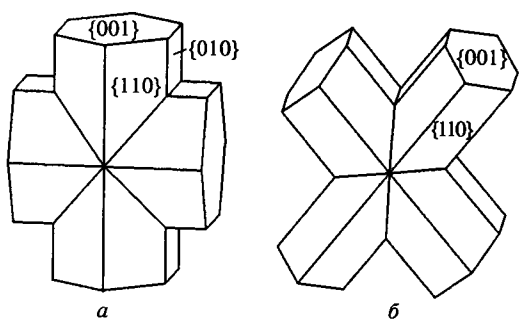
в природных кристаллах полевых шпатов. На рис. 7.10 приводится двойник и полисинтетический двойник кристалла альбита.



а *б*

Рис. 7.10. Альбитовый закон двойникования (*а*) и полисинтетический кристалл альбита (*б*)

Ставролитовые ($HFeAl_5Si_2O_{13}$) двойники. Кристаллы принадлежат к ромбической сингонии и образуют двойники в форме



а *б*

Рис. 7.11. Кристаллы-двойники ставролита при прорастании по граням {032} (*а*) и по граням {232} (*б*)

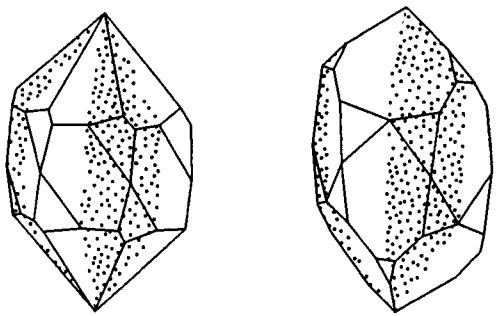
крестов. При прорастании по граням {032} получается прямой крест (рис. 7.11*а*), при прорастании {232} — косой (рис. 7.11*б*).

Кварц образует двойники по трем «законам».

Дофинейский закон. Два правых или левых кристалла образуют такой двойник, что оси третьего порядка обеих компонент остаются параллельными друг другу. При этом операция двойникования — ось второго порядка — располагается параллельно совпадающим осям третьего порядка обеих компонент. Для

всего кристалла-двойника возникает ось шестого порядка, и точечная симметрия такого двойника становится D_6 (рис. 7.12*а*).

Бразильский закон. Одна из компонент такого двойника — кристалл правого кварца, другая — левого. Операцией двойникования является плоскость симметрии, преобразующая



а *б*

Рис. 7.12. Дофинейский (*а*) и бразильский (*б*) двойники кварца

правый кристалл в левый. Кристаллы срастаются по плоскости $\{11\bar{2}0\}$, и оси третьего порядка взаимно параллельны. Такой кристаллический многогранник-двойник имеет симметрию D_{3d} (рис. 7.12*б*).

Японский закон, при котором оси третьего порядка компонент не параллельны друг другу (рис. 7.13), и плоскость двойникования $\{11\bar{2}2\}$.

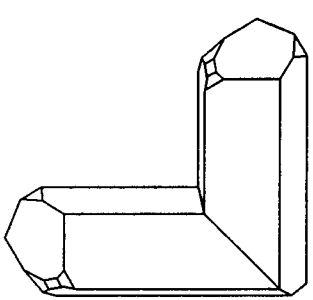


Рис. 7.13. Японский закон двойникования кварца

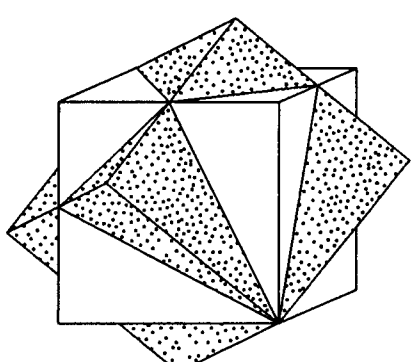


Рис. 7.14. Кристалл-двойник шпинели

Шпинелевый закон характеризуется срастанием кубических кристаллов по $\{111\}$ с поворотом вокруг оси третьего порядка (рис. 7.14).

7.4. Аморфные твердые тела

Основной отличительной чертой любого кристалла является то, что составляющие его атомы или молекулы образуют упорядоченную структуру, обладающую трансляционной периодичностью с дальним порядком. Под дальним порядком понимают строгую периодическую повторяемость в пространстве одного и того же элемента структуры (атома, группы атомов, молекулы и т. п.). При наличии дальнего порядка положение любого выбранного фрагмента структуры относительно такого же фрагмента, выбранного за начальный, можно описать радиус-вектором $\mathbf{R}_i$:

$$\mathbf{R}_i = u_i\mathbf{a} + v_i\mathbf{b} + w_i\mathbf{c},$$

где u_i, v_i, w_i — индексы i-го узла решетки, $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ — элементарные трансляции решетки.

Кроме дальнего порядка в кристаллографии вводится также понятие ближнего порядка. Ближний порядок означает согласованное расположение около фиксированного атома (иона или молекулы) определенного числа ближайших соседей. Естественно, что кристаллы обладают и ближним, и дальним порядком.

Однако существуют *неупорядоченные системы*, в которых отсутствует дальний порядок, но в то же время существует ближний порядок в расположении атомов. Эти вещества называют *аморфными*, *некристаллическими* или *неупорядоченными*. Среди неупорядоченных веществ имеются такие, которые обладают механическими свойствами, сходными с механическими свойствами кристаллических твердых тел. Некристаллические вещества, в которых коэффициент сдвиговой вязкости превышает 10^{13}–10^{14} Н·с/м^2, обычно называют *аморфными твердыми телами*. Напомним, что типичное значение вязкости для жидкости вблизи температуры плавления составляет 10^{-3} Н·с/м^2.

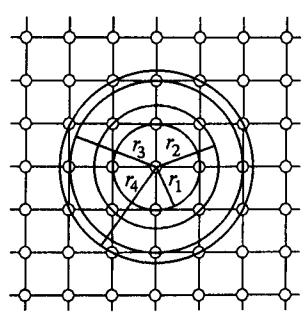


Рис. 7.15. Представление кристалла в виде последовательности координационных сфер

При обсуждении структуры кристаллических и аморфных тел очень часто используется понятие *координационных сфер*. Введем это понятие. В любом кристалле можно построить последовательность сфер с радиусами, равными ближайшему расстоянию между атомами (r_1), следующему за ближайшими (r_2) и т. д., как показано на рис. 7.15. В кристалле без дефектов все атомы окажутся расположенными на этих сферах, получивших название координационных сфер. На сфере с радиусом r_1, называемой первой координационной сферой,

окажется n_1 атомов, на сфере с радиусом r_2, т. е. второй координационной сфере, — n_2 атомов, на третьей сфере с радиусом r_3 располагаются n_3 атомов и т. д. Числа n_1, n_2, n_3 ... называются координационными числами: первым, вторым, третьим ... соответственно.

Понятие координационных сфер и координационных чисел применяется также при описании структуры аморфных твердых тел и жидкостей. В этом случае координационное число является статистическим, поэтому оно может оказаться не целым. К аморфным твердым телам относятся стекла различного состава, аморфные полупроводники, например аморфный кремний или германий, а также новый класс материалов — аморфные металлы, называемые также иногда металлическими стеклами. В последних химическая связь имеет металлический характер, тогда как в кремнии и германии она ковалентная. В многокомпонентных стеклах связь имеет как ковалентную, так и ионную составляющие.

Данные о структуре аморфных веществ получают обычно из опытов по дифракции рентгеновских лучей или электронов. Введем понятие плотности $\rho(r)$ атомов на расстоянии r от начального атома. Число атомов в сферическом слое толщиной $\mathrm{d}r$ на расстоянии от r до $r + \mathrm{d}r$ от некоторого начального равно $4\pi r^2 \rho(r)\,\mathrm{d}r$. Это выражение называют *радиальной функцией распределения атомов*. Функция $4\pi r^2 \rho(r)\,\mathrm{d}r$ имеет максимумы на расстояниях, соответствующих межатомным. Площадь под каждым пиком радиальной функции распределения определяет координационное число.

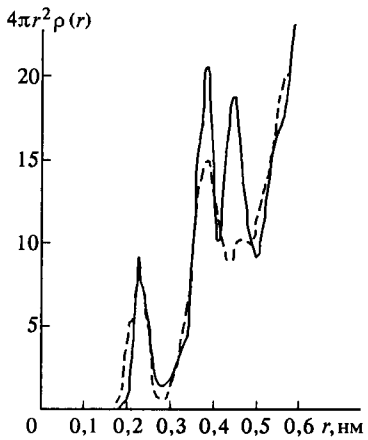


Рис. 7.16. Кривые радиального распределения для аморфного (штриховая линия) и кристаллического (сплошная линия) кремния

На рис. 7.16 в качестве примера приведена кривая радиального распределения для аморфного кремния, полученная С.Моссом и Д.Грачиком. Там же показана соответствующая кривая для кристаллического кремния. Найденные из данных, представленных на этом рисунке, координационные числа n_1, средние расстояния r_i от заданного атома до атома на координационной сфере с номером i, а также средние квадраты отклонения μ^2 атома i-й координационной сферы от среднего его положения сгруппированы в табл. 7.1. Из таблицы видно, что первые координационные сферы в аморфном и кристаллическом кремнии практически одинаковы. При этом первое координационное число равно четырем, радиус первой координационной сферы, т. е. межатомное расстояние Si–Si, равен 2,35 Å, отклонение углов между ковалентными связями от нормального тетраэдрического угла $109°28'$ составляет примерно $\pm 10°$. Таким образом, в аморфном кремнии сохраняется тетраэдрический тип расположения атомов, характерный для структуры алмаза.

Таблица 7.1

	Аморфный кремний			Кристаллический кремний		
i	n_i	$r_i \cdot 10^{-8}$, см	μ_i^2	n_i	$r_i \cdot 10^{-8}$, см	μ_i^2
1	$4 \pm 0,1$	2,35	0,014	4	2,35	0,010
2	$11,6 \pm 0,1$	3,86	0,051	12	3,86	0,020

Вторая координационная сфера определена менее четко: значение μ_i^2 здесь существенно больше, чем в кристаллическом материале. Наиболее ярким отличием структуры аморфного кремния от кристаллического является полное исчезновение третьего координационного максимума кривой радиального распределения, присутствующего на соответствующей зависимости $\rho(r)$ для кристалла. Другими словами, структура аморфного кремния характеризуется таким же ближним порядком, что и структура кристалла, однако область, где строгий ближний порядок сохраняется, ограничена лишь первой координационной сферой. Аналогичная ситуация имеет место и в аморфном германии.

Таким образом, рассмотренные в качестве примера аморфные кремний и германий, которые очень интенсивно изучаются в последние годы в связи с большой перспективой их практического использования как некристаллических полупроводников, по своей структуре ближнего порядка подобны своим кристаллическим аналогам. Отметим также, что в жидком состоянии кремний и германий имеют первое координационное число $n_1 = 6$ и обладают свойствами металла.

Обычными методами охлаждения расплава ни кремний, ни германий в аморфном состоянии получить не удается. Для этого используются различные методы вакуумного напыления, разложения газа силана (SiH_4) или германа (GeH_4) в тлеющем разряде, ионной имплантации. Получаемые этими методами аморфные пленки кремния или германия могут сильно отличаться по своим свойствам, но все они имеют первое координационное число 4 и являются полупроводниками. Термический отжиг аморфных пленок при достаточно высоких температурах приводит к их кристаллизации. При этом пленки становятся поликристаллическими.

Кроме рассмотренных выше некристаллических твердых тел (Si и Ge) имеется большая группа веществ, которые переходят в аморфное состояние в процессе затвердевания переохлажденного расплава (стеклование). Эти аморфные твердые тела получили название *стекол.* Стекла от других аморфных твердых тел отличает обратимость перехода из стеклообразного состояния в расплав и из расплава снова в стекло. Определенная температура плавления для таких веществ отсутствует. При повышении температуры стекло размягчается и переходит в жидкое состояние постепенно.

В стеклообразном состоянии могут находиться некоторые простые вещества, например сера, селен, мышьяк, фосфор, оксиды B_2O_3, SiO_2, GeO_2, As_2O_3 и другие, а также халькогениды ряда элементов (As, Ge, P) и некоторые другие.

Анализ функций радиального распределения атомов для многих стекол показал, что здесь также отсутствует дальний порядок, но сохраняется ближний порядок, сходный с ближним порядком кристаллической модификации данного вещества.

Наиболее трудно получать в аморфном состоянии металлы, хотя уже достаточно давно было установлено, что при осаждении слоев металла из электролита и при термическом напылении на холодную подложку формируются неупорядоченные металлические слои.

В настоящее время создана весьма экономичная и высокопроизводительная технология получения аморфных металлов, в основе которой лежит быстрое (со скоростью больше 10^6 К/с) охлаждение тонкой струи расплавленного металла. По-видимому, любой расплав можно привести к твердому аморфному состоянию. Установлено, однако, что формирование аморфных слоев облегчается, если к металлу добавить некоторое количество примесей. Еще более благоприятные условия для получения металлического стекла создаются при осаждении сплавов «металл–металл» и «металл–металлоид». Полученные таким образом металлические стекла обладают весьма интересными свойствами, обусловленными особенностями атомной структуры.

Как и в любом другом некристаллическом веществе, в аморфном металле отсутствует дальний порядок в расположении атомов. Данные по рассеянию рентгеновских лучей аморфными металлами указывают на то, что в металлическом стекле существует хаотическое непрерывное распределение сферических частиц, характеризующееся плотной упаковкой. Координационные числа, определенные по площади под первым пиком функции радиального распределения, в большинстве случаев оказываются равными 12, т. е. они больше, чем для жидких металлов. В жидком состоянии у металлов первое координационное число варьируется от 8 до 11 в зависимости от вида металла. Например, оно равно 8,2 для ртути, примерно 9,5 для никеля и кобальта, 11 для натрия, калия и рубидия.

При нагревании в аморфных металлах происходят структурные изменения. В отличие от обычных стекол (оксидных), которые при нагреве размягчаются и переходят в расплав, а при охлаждении расплава снова образуется стекло, металлические стекла при повышении температуры кристаллизуются. Эта особенность обусловлена металлическим типом связи. Температуры кристаллизации ($T_к$) аморфных металлических сплавов в твердом состоянии достаточно велики. Например, для сплавов переходных металлов с металлоидами $T_к$ превышает $(0,4–0,6)T_{пл}$.

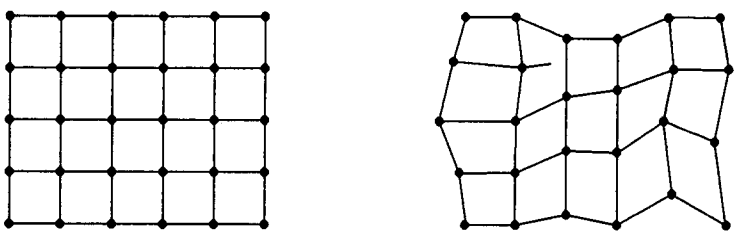
Существуют две основные модели атомной структуры аморфных твердых тел, на основе которых можно объяснить как полученные в эксперименте радиальные функции распределения атомов, так и многие физические свойства этих веществ. Одна из этих моделей получила название *микрокристаллитной*, другая — *модели непрерывной случайной сетки.* Согласно микрокристаллитной модели, предложенной А.А. Лебедевым, аморфное твердое тело состоит из мельчайших кристаллитов с размерами в несколько элементарных ячеек.

Рядом исследователей были предприняты попытки сконструировать такие модели для некоторых некристаллических веществ, в частности, для кремния и германия. На основе этих моделей вычислялись их дифракционные свойства и строились функции радиального распределения атомов, которые сравнивались с экспериментально наблюдаемыми кривыми радиального распределения. Варьируя размеры кристаллитов, их ориентацию и ряд других параметров модели, добивались максимального совпадения расчетных и экспериментальных данных. При определенных условиях, удалось добиться их качественного, но не количественного совпадения. Главный вопрос, который при этом возникал, — что представляет собой материал в межкристаллитном пространстве. Более или менее удовлетворительные результаты при таком моделировании получались в том случае, когда связующая межкристаллитная «ткань» занимала около 50 % объема. Согласие с экспериментальными данными улучшается, если уменьшать размеры кристаллитов, но при этом все большую долю объема должна занимать межкристаллитная структура (непонятно какая!).

Не в пользу межкристаллитной модели свидетельствуют и исследования металлических стекол. Так, например, опыты по электрон-позитронной аннигиляции дают веские основания считать, что в аморфном металле существует распределение атомов без каких-либо разрывов типа границ зерен, характерных для кристаллов. В них нет также и таких дефектов, как дислокации.

В 1932 г. В. Захариасеном было высказано предположение, что атомы в аморфном твердом теле располагаются в виде *трехмер-*

ной непрерывной сетки, сходной с кристаллической решеткой соответствующего кристалла. Однако в отличие от кристаллической решетки эта сетка неправильная: каждая ячейка немного деформирована. Случайные искажения длин связей и углов между ними, постепенно накапливаясь, приводят к исчезновению дальнего порядка. При этом, например, в тетраэдрической структуре каждый атом по-прежнему расположен в центре тетраэдра, деформированного случайным образом. Исчезновение дальнего порядка может быть связано, кроме того, с разрывами связей, а также с нарушениями порядка, обусловленными случайными флуктуациями состава (композиционный беспорядок в аморфных соединениях). На рис. 7.17 схематически изображены структуры кристаллического и аморфного твердых тел.



а *б*

Рис. 7.17. Схематическое представление структуры кристалла (*а*) и аморфного твердого тела (*б*)

Как и в случае с микрокристаллитной моделью, также были предприняты попытки смоделировать непрерывную случайную сетку для ряда конкретных аморфных веществ. Так, например, в работах Д.Е. Полка построена случайная сетка аморфного кремния или германия. В модели предполагалось, что: 1) каждый атом связан с четырьмя соседними атомами ковалентной связью; 2) внутри модели нет свободных (оборванных) связей; 3) длины связей варьируются в пределах до 1 %; 4) угол между связями может отличаться от тетраэдрического $109°28'$ на $\pm 20°$; 5) в модели имеется минимум механических напряжений. Было установлено, что минимизация напряжений математически эквивалентна требованию, чтобы плотность свободных связей на поверхности оставалась постоянной при увеличении размеров модели. На рис. 7.18 приведена модель состоящая из 440 атомов. Оказалось, что, добавляя атомы, размер модели можно увеличивать до бесконечности.

На основе построенной модели была вычислена радиальная функция распределения атомов, которая хорошо совпадала с экспериментальными данными, показанными на рис. 7.16. Плотность вещества, вычисленная из этой модели, составляла $93 \pm 2\%$ от плотности структуры алмаза. Это также хорошо согласуется с экспериментальными данными.

По-видимому, модель непрерывной случайной сетки является более предпочтительной для описания структуры аморфных твердых тел, чем микрокристаллитная модель. Вместе с тем от последней не следует отказываться, так как в ряде некристаллических веществ, в частности в аморфном кремнии, полученном термическим напылением, в некоторых аморфных сплавах переходных и редкоземельных металлов наблюдаются границы раздела, которые можно рассматривать как «аморфный эквивалент» поликристаллических границ раздела.

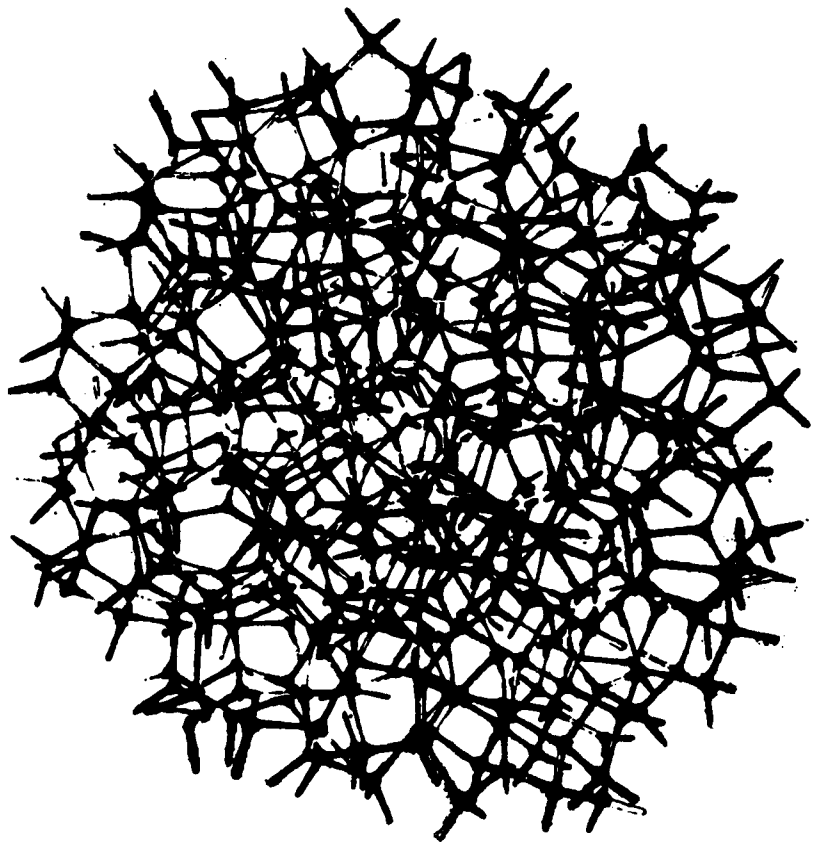


Рис. 7.18. Непрерывная случайная сетка из 440 атомов, которая воспроизводит структуры аморфного кремния и германия

Показанная на рис. 7.18 модель непрерывной случайной сетки воспроизводит структуру «идеального» аморфного твердого тела (конкретно, кремния или германия), в котором нет примесных атомов, пор или микротрещин, других дефектов. Нет также оборванных (ненасыщенных) межатомных связей. Между тем, как

не существует идеальных кристаллов, т. е. кристаллов без тех или иных дефектов, так и не существует идеальных аморфных твердых тел. В любом некристаллическом твердом теле присутствуют примесные атомы. Они попадают в аморфный материал в процессе его получения либо неконтролируемо как загрязнения, либо вводятся специально для целенаправленного изменения свойств этого материала. Кроме примесных атомов в этих веществах могут существовать другие точечные дефекты, аналогичные дефектам Френкеля и дефектам Шоттки в кристаллах. Они возникают, например, при облучении аморфных твердых тел ускоренными частицами. Образующиеся вакансии, мигрируя в объеме вещества, часто объединяются в микропоры. Эти поры обычно имеют размеры от нескольких ангстрем до нескольких десятков и даже сотен ангстрем. В отличие от кристаллов в аморфных твердых телах нет линейных дефектов-дислокаций и плоских дефектов типа дислокационных межзеренных границ.

Исследование дефектов структуры и их влияния на свойства аморфных твердых тел является очень актуальной задачей в физике аморфного состояния вещества.

7.5. Жидкие кристаллы

Большинство веществ может находиться только в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком и газообразном. Изменяя температуру вещества его можно перевести последовательно из одного состояния в другое. До сих пор мы рассматривали структуру твердых тел, к которым относятся кристаллы и аморфные твердые тела. Отличительной особенностью кристаллов является существование в них дальнего порядка и анизотропии свойств (кроме кристаллов с центром симметрии). В аморфных твердых телах существует только ближний порядок и, как следствие этого, они изотропны. Ближний порядок существует также и в жидкости, однако жидкость, как мы уже отмечали, имеет очень низкую вязкость, т. е. обладает текучестью.

Кроме перечисленных трех агрегатных состояний вещества существует четвертое, получившее название *жидкокристаллического.* Оно является промежуточным между твердым и жидким и называется также *мезоморфным состоянием.* В этом состоянии может находиться очень большое количество органических веществ, обладающих сложными стержнеобразными или дискообразными молекулами. При этом они называются *жидкими кристаллами* или *мезофазой.*

В таком состоянии вещество обладает многими особенностями кристалла, в частности, для него характерна анизотропия механических, электрических, магнитных и оптических свойств, и одновременно им присущи свойства жидкости. Подобно жидкостям они текучи и принимают форму сосуда, в который помещены.

Анизотропия свойств жидких кристаллов, сближающая их с обычными кристаллами, обусловлена наличием специфического дальнего порядка в пространственной ориентации молекул. Как правило, молекулы веществ, переходящих в мезофазу, обладают вытянутой формой и имеют достаточно большую длину до 30–40 Å при ширине от 5 до 15 Å. В жидком кристалле все длинные оси молекул могут быть одинаково ориентированными. Кроме такого простейшего упорядочения осей молекул может возникать также и более сложный ориентационный порядок молекул.

Жидкие кристаллы были открыты в 1888 г. австрийским профессором ботаники Ф. Рейнитцером при исследовании синтезированного им нового вещества холестерилбензоата, являющегося сложным эфиром холестерина и бензойной кислоты. Сам термин «жидкие кристаллы» предложен немецким физиком О. Леманом, изучавшим по просьбе Ф. Рейнитцера физические свойства вновь синтезированного вещества и обнаружившим в 1890 г. новое вещество с похожими свойствами: олеат аммония и n-азоксифенитола. Затем было выяснено, что жидкие кристаллы весьма многочисленны и играют большую роль в биологических процессах. Они входят, например, в состав мозга, мышечных тканей, нервов, мембран. Термин «жидкие кристаллы», основанный на совместном использовании двух, в определенном смысле, противоположных слов — «жидкий» и «кристаллический», хорошо прижился, хотя введенный французским физиком Ж. Фриделем через тридцать лет после открытия Ф. Рейнитцера термин «мезофаза», образованный от греческого слова «мезос» (промежуточный), является, по-видимому, более правильным. Эти вещества представляют собой промежуточную фазу между кристаллической и жидкой, возникают при плавлении твердой фазы и существуют в некотором интервале температур, пока при дальнейшем нагревании не превратятся в обычную жидкость. Жидкие кристаллы, образующиеся при изменении температуры, называются *термотропными.*

Жидкие кристаллы интенсивно исследовались до начала 40-х годов XX века, затем были забыты на долгие годы и только в середине 60-х годов к ним снова появился интерес. В настоящее время они широко применяются в устройствах отображения информации, в том числе для формирования цветного изображения, в вычислительной технике, используются в медицине для целей диагностики и т. п.

В процессе исследования жидких кристаллов выяснились физические причины четвертого агрегатного состояния вещества. Главная из них — это несферичность формы молекул. Как мы уже отмечали, молекулы в этих веществах имеют вытянутую в одном направлении или дискообразную форму. Такие молекулы

располагаются либо вдоль определенной линии, либо в выделенной плоскости. В соответствии с этим Ж. Фридель предложил разделить жидкие кристаллы на два типа: *нематические* (от греческого слова «нема» — нить) и *смектические* (от греческого слова «смегма» — мыло). В свою очередь нематические жидкие кристаллы делятся также на два типа: *собственно нематические* (или *нематики*) и *холестерические* (или *холестерики*).

В *нематических жидких кристаллах* центры масс молекул располагаются и движутся хаотически, как в жидкости, а оси молекул расположены параллельно. Таким образом, дальний порядок существует только по отношению к ориентации молекул. Заметим, что на самом деле молекулы нематика совершают не только поступательные движения, но также и ориентационные колебания. Поэтому строгой параллельности молекул нет, но есть преимущественная усредненная ориентация (рис. 7.19). Амплитуда ориентационных колебаний зависит от температуры. При увеличении

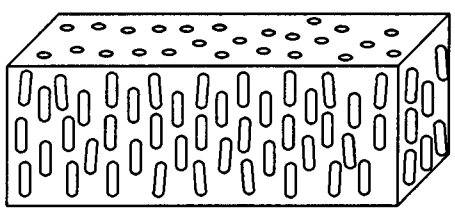
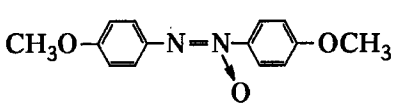
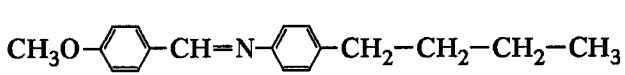


Рис. 7.19. Схема расположения молекул в нематическом жидком кристалле

температуры происходят все большие отклонения от параллельности в ориентации, и в точке фазового перехода ориентация молекул становится хаотической. При этом жидкий кристалл превращается в обычную жидкость. Наиболее типичными и изученными нематиками являются параазоксианизол (ПАА)



и метоксибензилиден — *n*-бутиланилин (МББА)



Первое из этих веществ обладает мезофазой в интервале температур от $T_{\text{пл}} = 116\,^{\circ}\text{C}$ до $T_{\text{пр}} = 136\,^{\circ}\text{C}$, второе — от $T_{\text{пл}} = 21\,^{\circ}\text{C}$ до $T_{\text{пр}} = 47\,^{\circ}\text{C}$. (Здесь обозначено: $T_{\text{пл}}$ — температура плавления, $T_{\text{пр}}$ — температура просветления, т. е. перехода в обычную жидкость.)

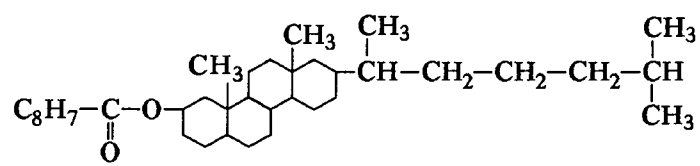
Наибольший интерес для практических применений представляют вещества, существующие в нематической мезофазе при комнатной температуре. В настоящее время, приготовляя смеси различных веществ, получают нематики в области от -20 до $+80\,^{\circ}\text{C}$ и даже в более широком интервале температур.

Для характеристики ориентационного порядка в жидких кристаллах обычно вводят два параметра: *директор и степень ориентационного порядка*, называемый также параметром порядка. *Директор* — это единичный вектор $\mathbf{l}$, направление которого совпадает с направлением усредненной ориентации длинных осей молекул. В нематических жидких кристаллах директор совпадает с направлением оптической оси. Вектор $\mathbf{l}$ феноменологически характеризует дальний порядок в расположении молекул. Он лишь определяет направление ориентации молекул, но не дает никакой информации о том, насколько совершенна упорядоченность мезофазы. Мерой дальнего ориентационного порядка, является *параметр порядка* S, определяемый следующим образом:

$$S = \frac{1}{2}\langle 3\cos^2\theta - 1\rangle, \tag{7.6}$$

где θ — угол между осью отдельной молекулы и директором жидкого кристалла. Усреднение в (7.6) ведется по всему ансамблю молекул. Значение $S = 1$ соответствует полной ориентационной упорядоченности, т. е. идеальному жидкому кристаллу, а $S = 0$ означает полный ориентационный беспорядок и соответствует нематику, перешедшему в изотропную жидкость.

Холестерические жидкие кристаллы получили свое название от холестерина, потому что в большинстве случаев они представляют собой сложные эфиры холестерина. В качестве примера можно привести холестирилциннамат



который находится в жидкокристаллическом состоянии в интервале температур 156–197 °C. В то же время, кроме сложных эфиров холестерина, холестерическую мезофазу образует и ряд других веществ. Молекулы всех соединений, образующих холестерик, содержат асимметричный атом углерода, связанный четырьмя ковалентными связями с различными атомами или группами атомов. Такие молекулы не имеют центра симметрии и плоскостей симметрии. Такую молекулу нельзя совместить саму с собой простым наложением, так же как левую и правую руки. Они называются *хиральными* молекулами (от древнегреческого «хейр» — рука).

Состоящие из хиральных молекул холестерические жидкие кристаллы похожи по структуре на нематики, но имеют принципиальное отличие. Оно состоит в том, что, в отличие от нематика, однородная ориентация молекул в холестерике является энергетически невыгодной. Хиральные молекулы холестерика можно расположить параллельно друг другу в тонком монослое, но в соседнем слое молекулы должны быть повернуты на некоторый угол. Энергия такого состояния будет меньшей, чем при однородной ориентации. В каждом последующем слое директор $\mathbf{l}$, лежащий в плоскости слоя, снова поворачивается на небольшой угол. Таким образом, в холестерическом жидком кристалле создается спиральное упорядочение молекул (рис. 7.20). Эти спирали могут быть как левыми, так и правыми. Угол α между векторами $\mathbf{l}$ соседних

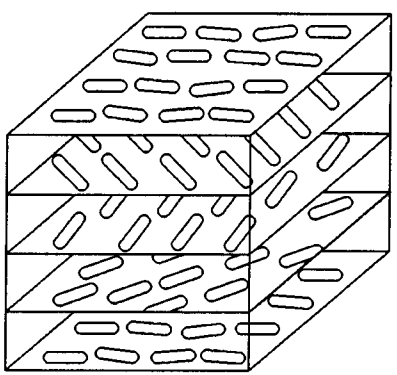


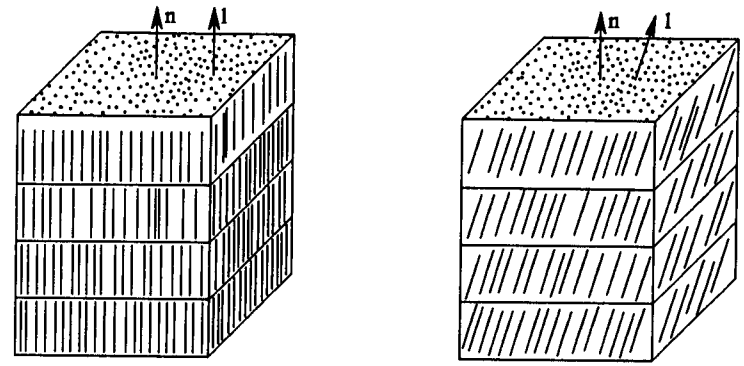
Рис. 7.20. Расположение молекул в холестерическом жидком кристалле

слоев обычно составляет сотые доли полного оборота, т. е. $\alpha \sim 1°$. При этом шаг холестерической спирали P составляет несколько тысяч ангстрем и сравним с длиной волны света в видимой части спектра. Нематические жидкие кристаллы можно рассматривать как частный случай холестерических жидких кристаллов с бесконечно большим шагом спирали ($P \to \infty$). Спиральное упорядочение молекул можно разрушить электрическим или магнитным полем, приложенным перпендикулярно оси спирали.

Смектические жидкие кристаллы являются более упорядоченными, чем нематические и холестерические. Они представляют собой как бы двухмерные кристаллы. Кроме ориентационной упорядоченности молекул, аналогичной упорядоченности в нематиках, существует частичное упорядочение центров масс молекул. При этом директор каждого слоя уже не лежит в плоскости слоя, как у холестериков, а образует с ним некоторый угол.

В зависимости от характера упорядочения молекул в слоях смектические жидкие кристаллы делятся на две группы: *смектики с неструктурными* и *смектики со структурными слоями.*

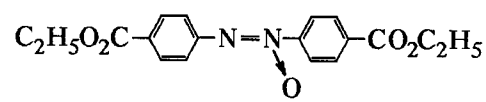
В *смектических жидких кристаллах с неструктурными слоями* центры масс молекул в слоях расположены хаотично, как в жидкости. Молекулы могут достаточно свободно перемещаться вдоль слоя, но центры масс их находятся на одной и той же плоскости. Эти плоскости, называемые смектическими, расположены на одинаковом расстоянии друг от друга, примерно равном длине молекулы. На рис. 7.21*а* показано расположение молекул в таком



а *б*

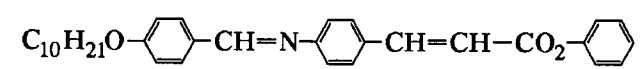
Рис. 7.21. Расположение молекул в смектических жидких кристаллах с неструктурными слоями: *а* — в смектике *A*; *б* — в смектике *C*. Молекулы изображены черточками

смектике. Для смектического жидкого кристалла, показанного на этом рисунке, директор $\mathbf{l}$ и нормаль $\mathbf{n}$ к плоскости совпадают по направлению. Другими словами, длинные оси молекул перпендикулярны смектическим слоям. Такие жидкие кристаллы называются смектиками *A*. Типичным примером смектика *A* является этиловый эфир *n*-азоксибензойной кислоты (ЭАБ)



в интервале температур от $T_{\text{пл}} = 114\,°\text{C}$ до $T_{\text{пр}} = 120\,°\text{C}$.

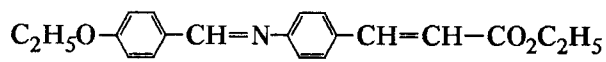
На рис. 7.21*б* показан смектик с неструктурными слоями, в котором директор направлен не по нормали к слою, а образует с ним некоторый угол $\omega \neq 0$. Жидкие кристаллы с таким расположением молекул получили название смектиков *C*. Смектиком *C* является, например, *n*-фенил-4(4′-н-децилоксибензилиденамино)циннамат



В ряде смектических жидких кристаллов существует более сложное упорядочение, чем в смектиках *A* и *C*. Примером мо-

жет служить смектик F, детали упорядочения в котором до конца еще не изучены.

В *смектиках со структурными слоями* мы уже имеем дело с трехмерным статистическим упорядочением. Здесь центры масс молекул также лежат в смектических слоях, но образуют двумерную решетку. Однако в отличие от кристаллических веществ, слои могут свободно скользить друг относительно друга (как и в других смектиках!). Из-за такого свободного скольжения слоев все смектики на ощупь мылоподобны. Отсюда и их название (греческое слово «смегма» — мыло). К смектикам со структурными слоями относится 4,4′-этоксибензилиденаминоэтилциннамат в интервале температур от $T_{\text{пл}} = 81,4\,^\circ\text{C}$ до $T_{\text{пр}} = 119,3\,^\circ\text{C}$



Это вещество в мезоморфном состоянии относится к смектикам B, в которых центры масс молекул в слоях расположены в узлах гексагональной гранецентрированной решетки, а директор направлен перпендикулярно слоям (рис. 7.22).

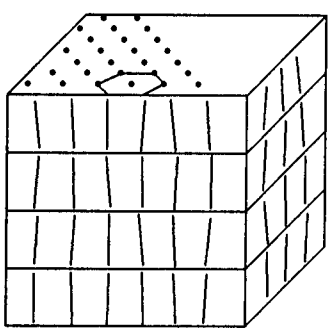


Рис. 7.22. Схема расположения молекул в смектике со структурными слоями. Смектик B

В ряде смектиков существует упорядочение центров масс молекул такое же, как в смектиках B, но угол ω между директором $\mathbf{l}$ и нормалью $\mathbf{n}$ к слоям отличен от нуля ($\omega \neq 0$). При этом образуется псевдогексагональное моноклинное упорядочение. Такие смектики называются смектиками H. Существуют также смектики D, близкие к кубической структуре с объемноцентрированной решеткой.

Среди вновь синтезируемых жидких кристаллов обнаруживаются такие, которые нельзя отнести к нематикам, холестерикам и смектикам. Их обычно называют *экзотическими мезофазами*. К ним относятся, например, так называемые дискообразные жидкие кристаллы, или *дискотики*, которые интенсивно изучаются.

В заключение отметим, что кроме жидких кристаллов, которые образуются в процессе нагревания твердых кристаллов и существуют в определенном температурном интервале (термотропные мезофазы), существуют жидкие кристаллы, формирующиеся при растворении твердого вещества в определенных растворителях. Они получили название *лиотропных жидких кристаллов* или *лиотропных мезофаз*. Структура лиотропных жидких кристаллов сложнее, чем у термотропных.

Приложение

1. Сферический треугольник

При решении кристаллографических задач для описания взаимной ориентации элементов точечной симметрии удобно использовать основные понятия и теоремы сферической тригонометрии. В сферической тригонометрии рассматриваются фигуры, образованные дугами больших кругов, т. е. линиями, которые образуются сечением сферы плоскостью, проходящей через центр этой сферы. Наиболее полезным для практических приложений является объект, называемый сферическим треугольником. *Сферический треугольник* представляет собой часть сферы, заключенную между тремя пересекающимися дугами больших кругов.

Для формулировки основных теорем сферической тригонометрии выполним предварительно некоторые геометрические построения. Возьмем сферу с произвольным радиусом и три точки A, B, C на ее поверхности, не лежащие на одной дуге большого круга. Соединив эти точки тремя дугами больших кругов, получим сферический треугольник ABC (рис. П1).

Точки A, B, C называются *вершинами* сферического треугольника. Дуги, ограниченные вершинами A, B, C, называются *сторонами* сферического треугольника. Обычно стороны обозначаются малыми латинскими буквами, соответствующими противолежащим вершинам (т. е. $\overset{\smile}{BC} = a$, $\overset{\smile}{CA} = b$, $\overset{\smile}{AB} = c$).

Соединим центр сферы O с вершинами сферического треугольника A, B, C. Ясно, что длина каждой стороны сферического треугольника однозначно определяется величиной центрального угла, опирающегося на данную дугу. Если радиус сферы взять равным единице, то длины сторон a, b, c будут просто равны центральным углам $\angle BOC$, $\angle COA$, $\angle AOB$ соответственно, измеренным в радианной мере. Поэтому стороны сферического треугольника принято выражать в угловых единицах.

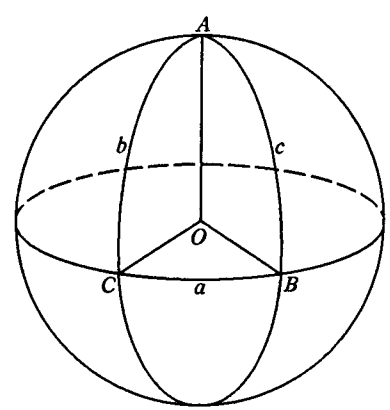


Рис. П1. Сферический треугольник ABC

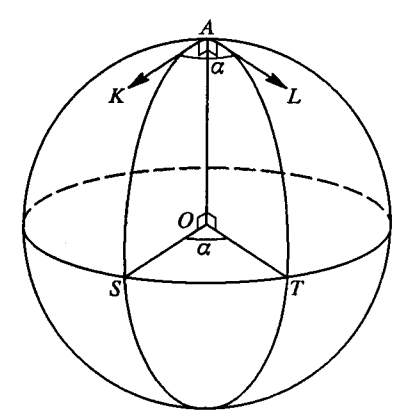


Рис. П2. Угол при вершине сферического треугольника и соответствующий двугранный угол. Угол между касательными AK и AL к дугам AS и AT равен двугранному углу между плоскостями AOS и AOT

Углом при вершине сферического треугольника называется угол между касательными к смежным сторонам треугольника, пересекающимися в данной вершине (рис. П2).

Напомним, что стороны сферического треугольника можно представить образованными плоскостями, проходящими через центр сферы и, следовательно, рас-

секающими сферу по дугам больших кругов. Касательные, образующие угол при вершине сферического треугольника, лежат в указанных секущих плоскостях. Так как любая касательная к сфере перпендикулярна радиусу, проведенному к точке касания, то *угол при вершине треугольника равен двугранному углу между соответствующими секущими плоскостями* (см. рис. П2). Определение величины двугранного угла известно из геометрии. Величина двугранного угла принимается равной углу, образованному двумя перпендикулярами, лежащими в разных плоскостях, образующих двугранный угол, и опущенными в общую точку на линии пересечения этих плоскостей.

Рассмотрим плоскости OAB, OBC, OCA, образующие двугранные углы сферического треугольника на рис. П1. Будем обозначать двугранные углы буквами при соответствующей вершине треугольника. Так, буквой A обозначим двугранный угол, образованный плоскостями OAB и OCA. Иначе говоря, буква, обозначающая двугранный угол, стоит у луча, являющегося линией пересечения плоскостей, образующих данный двугранный угол.

Любой сферический треугольник можно рассматривать образованным некоторым трехгранным углом с вершиной в центре сферы. Свойства трехгранного угла, известные из стереометрии, определяют следующие особенности сферических треугольников.

1. Сумма сторон сферического треугольника больше нуля и меньше 2π: $0 < a+b+c < 2\pi$. Ясно, что при уменьшении сторон сферического треугольника он в пределе превратится в точку. При увеличении сторон сферического треугольника он в пределе превратится в окружность большого круга.

2. Сумма углов при вершинах сферического треугольника больше π и меньше 3π: $\pi < A+B+C < 3\pi$. Важным частным случаем является сферический треугольник, у которого все углы при вершинах прямые: $A = B = C = \pi/2$. Этот треугольник образован сечениями сферы тремя взаимно перпендикулярными плоскостями (которые, например, ограничивают октанты декартовой системы координат). Сумма углов этого сферического треугольника $A+B+C = 3\pi/2$. Превышение суммы углов $A+B+C$ над величиной π называется *эксцессом* сферического треугольника.

3. Любая сторона сферического треугольника меньше суммы и больше разности двух других сторон. Из данного свойства следует, что полупериметр сферического треугольника всегда больше любой из его сторон.

Заметим, что часть сферы, лежащая вне сферического треугольника, представляет собой тоже сферический треугольник. Для однозначности утверждений в сферической тригонометрии особо оговаривается, что сферический треугольник образуется дугами, длины которых меньше длины полуокружности. Это требование называется *ограничением Эйлера*. Следовательно, в сферической тригонометрии рассматриваются сферические треугольники, у которых стороны и углы при вершинах меньше величины π.

Для решения многих прикладных задач необходимо знать соотношения между сторонами сферического треугольника и углами при его вершинах. Основные из них сформулированы в виде *основных формул сферической тригонометрии*. Строгий вывод ниже приведенных формул изложен в специальной математической литературе, например: Волынский Б.А. Сферическая тригонометрия.—М.: Наука, 1977.

1. Формула (или теорема) синусов, которая состоит из двух независимых уравнений:

$$\frac{\sin a}{\sin A} = \frac{\sin b}{\sin B} = \frac{\sin c}{\sin C}. \qquad (\text{П1})$$

Отношение синусов сторон и углов для данного сферического треугольника есть постоянная величина.

2. Первая формула (теорема) косинусов:

$$\cos a = \cos b \cos c + \sin b \sin c \cos A. \qquad (\text{П2})$$

Данная формула позволяет найти угол при вершине по трем известным сторонам сферического треугольника. Так как буквой A обозначен угол при произвольной вершине, то циклической перестановкой элементов можно получить две аналогичные формулы:

$$\cos b = \cos a \cdot \cos c + \sin a \sin c \cos B,$$
$$\cos c = \cos a \cos b + \sin a \sin b \cos C.$$

3. Вторая формула (теорема) косинусов:

$$\cos A = -\cos B \cos C + \sin B \sin C \cos a. \qquad (\text{П3})$$

Эта формула решает противоположную задачу: нахождение произвольной стороны сферического треугольника по трем известным углам при его вершинах. Формулы для остальных сторон сферического треугольника получаются из (П3) путем циклической перестановки элементов:

$$\cos B = -\cos A \cos C + \sin A \sin C \cos b,$$
$$\cos C = -\cos A \cos B + \sin A \sin B \cos c.$$

Перечисленные соотношения образуют систему уравнений, решая которую можно вычислить стороны сферического треугольника a, b, c по известным углам при вершинах A, B, C и наоборот. Иногда целесообразно первый искомый элемент сферического треугольника вычислять по формулам косинусов (П2) или (П3), а затем применять формулы синусов (П1).

Сферический треугольник весьма полезен для исследования точечной симметрии физических тел и абстрактных объектов. Пусть нас интересуют геометрические свойства системы, состоящей из трех осей симметрии, пересекающихся в одной точке. Если центр сферы совместить с точкой пересечения осей, то эти оси, протыкая сферу, образуют вершины сферического треугольника. Плоскости, содержащие разные пары осей симметрии, пересекая сферу, дадут стороны сферического треугольника. Тогда углы при вершинах полученного сферического треугольника будут равны двугранным углам между пересекающимися плоскостями. Стороны построенного сферического треугольника (в радианной мере) будут равняться углам между осями симметрии.

Если заданы порядки осей симметрии N_1, N_2, и N_3, то нам известны элементарные углы поворота этих осей $\varphi_1 = 2\pi/N_1$, $\varphi_2 = 2\pi/N_2$, $\varphi_3 = 2\pi/N_3$. Согласно следствию из mmN-теоремы кристаллографии, пары плоскостей, содержащие данные оси, пересекаются под двугранными углами $\varphi_1/2$, $\varphi_2/2$, $\varphi_3/2$. Эти двугранные углы равняются углам при вершинах сферического треугольника. Тогда, используя формулы косинусов и синусов, можно по заданным числам N_1, N_2, и N_3 рассчитать стороны сферического треугольника, т. е. вычислить углы между осями симметрии. Изложенный метод особенно эффективен для анализа взаимной ориентации поворотных осей в кубических и икосаэдрических группах симметрии.

В заключение заметим, что методы сферической тригонометрии широко используются в геодезии, картографии, навигации (так как Земля имеет форму близкую к сфере), а также в астрономии при работе с небесной сферой.

2. Золотое сечение

В разделах неклассической кристаллографии (например, при описании икосаэдрических точечных групп, симметрии квазикристаллов и молекул фуллеренов) часто используется иррациональное число τ, называемое *золотым сечением*.

Золотое сечение или золотое среднее τ относится к замечательным иррациональным числам, хорошо изученных в математике. Число τ определяется как отношение двух чисел, подчиняющееся следующему правилу: *отношение большей части к меньшей равно отношению целого к большей части*. Обозначив буквой B большую часть, а буквой S — меньшую, получаем для вычисления золотого сечения пропорцию

$$\frac{B}{S} = \frac{B+S}{B}. \qquad (\text{П4})$$

Освободимся от знаменателя и разделим обе части уравнения на B^2: $B^2/S^2 = B/S + 1$. Так как число τ по определению равно $\tau = B/S$, то получаем квадратное уравнение

$$\tau^2 = \tau + 1. \qquad (П5)$$

По своему смыслу число τ положительное, поэтому берем в качестве решения уравнения (П5) положительный корень:

$$\tau = \frac{\sqrt{5}+1}{2}. \qquad (П6)$$

Мы получили выражение золотого среднего τ через другое иррациональное число $\sqrt{5}$. Вычисление дает приближенное значение $\tau \approx 1,618034\ldots$

Часто используется обратное золотое сечение — число $1/\tau$. Освобождаясь от иррациональности в знаменателе, легко вычислить, что

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\sqrt{5}-1}{2}. \qquad (П7)$$

Характерно, что значения τ и $1/\tau$ отличаются точно на единицу, что непосредственно вытекает из определения золотого сечения и легко выводится из уравнения (П5). Если обе части уравнения (П5) разделить на τ, то получается замечательное соотношение:

$$\tau = \frac{1}{\tau} + 1. \qquad (П8)$$

Это удивительный факт: разность взаимообратных иррациональных чисел равна точно единице!

Из уравнения (П5) можно вывести представление золотого сечения в виде бесконечного вложения радикалов, содержащих только единицы:

$$\tau = \sqrt{1+\sqrt{1+\sqrt{1+\sqrt{1+}\ldots}}} \qquad (П9)$$

Преобразование соотношения (П8) позволяет изобразить золотое сечение бесконечной цепной дробью:

$$\tau = 1 + \cfrac{1}{1 + \cfrac{1}{1 + \cfrac{1}{1+\ldots}}}. \qquad (П10)$$

Еще в древние времена было эмпирически обнаружено, что строительные конструкции, обладающие пропорциями золотого сечения, «гармоничны», т. е. приятны для человеческого взора. В пропорциях храма Парфенона в Афинах, строительством которого в V веке до н. э. руководил великий древнегреческий скульптор и архитектор Фидий, многократно повторяется золотое сечение. В честь Фидия золотое сечение во многих математических трудах обозначают греческой буквой Ф.

Основоположник геометрии Евклид в своих «Началах» предложил простой способ построения золотого сечения с помощью циркуля и линейки. Схема деления произвольного отрезка AB в пропорции (П4) приведена на рис. П3. Сначала к отрезку AB восстанавливается перпендикуляр BC, длина которого равна половине длины отрезка AB. Соединим прямой точки A и C. Затем проведем окружность с центром в точке C и радиусом BC. Эта окружность пересечет отрезок AC в некоторой точке N. Теперь проведем вторую окружность с центром в точке A и радиусом AN. Легко убедиться в том, что точка M, в которой вторая окружность пересекает отрезок AB, реализует его золотое сечение, т. е.

$$\frac{AM}{MB} = \tau.$$

Согласно (П4), отношение длин отрезков AB и AM также равно τ.

Термин «золотое сечение» ввел Леонардо да Винчи (1452–1519), который полагал, что идеальные пропорции человеческого тела должны описываться с помощью золотого сечения. В эпоху Ренессанса исследование золотого сечения внесло важный вклад в изучение иррациональных чисел. Приведем несколько эффектных геометрических примеров, иллюстрирующих свойства золотого сечения.

Прямоугольник, у которого отношение сторон равно числу τ, называется «золотым» прямоугольником. Если от него отрезать квадрат, то получится тоже «золотой» прямоугольник, только меньшего размера. Подобную операцию можно повторять до бесконечности (рис. П4). Любопытно, что диагонали всех таких

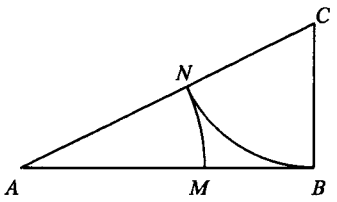


Рис. П3. Построение золотого сечения методом Евклида

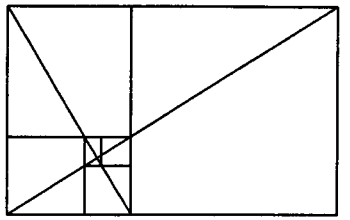


Рис. П4. «Золотой» прямоугольник

«золотых» прямоугольников накладываются на диагонали двух самых больших и имеют одну общую точку пересечения.

Интересным геометрическим телом является «золотой кубоид». Это прямоугольный параллелепипед с ребрами длиной τ, 1 и $1/\tau$ (т. е. 2 ребра имеют иррациональные длины). Можно вычислить, что площадь поверхности «золотого кубоида» равна 4τ, а длина диагонали равна 2. Следовательно, описанная вокруг кубоида сфера имеет единичный радиус, а отношение поверхностей этой сферы и «золотого кубоида» равно отношению иррациональных чисел π/τ.

Настоящим кладезем золотого сечения является пентаграмма — пятиконечная звезда. (Пифагорейцы — члены древнейшей математической школы — выбрали пентаграмму символом своего союза. Из-за совершенства своей формы пятиконечная звезда изображается на флагах и гербах многих стран мира.) Анализируя чертеж на рис. П5 нетрудно доказать, что отношения длин различных отрезков пентаграммы равняются числу τ:

$$\frac{AD}{AE} = \frac{AD}{AC} = \frac{AE}{AB} = \frac{AC}{CD} = \frac{AB}{BC} = \frac{AE}{EC} = \tau. \qquad (П11)$$

Последовательность равенств (П11) может быть продолжена.

Так как пятиугольник $AEDGF$ правильный, то все его углы (например, AED) равны $3\pi/5$. Опишем окружность вокруг пятиугольника $ABCDE$. Тогда угол любого луча звезды (например, FEG) является вписанным и опирающимся на дугу, равную $1/5$ окружности. Он вдвое меньше центрального угла, опирающегося на эту дугу, и поэтому равен $\pi/5$. Следовательно, лучи звезды делят углы пятиугольника на 3 равные части, а треугольники AEC, BED и т. п. являются равнобедренными. Используя подобие треугольников AED и AEB (согласно первому признаку подобия), составим пропорцию

$$\frac{AE}{AD} = \frac{AB}{AE} = \frac{AD-BD}{AE}.$$

Так как $BD = ED = AE$, получим уравнение

$$\frac{AE}{AD} = \frac{AD-AE}{AE},$$

решение которого можно представить в виде

$$\frac{AD}{AE} = \frac{\sqrt{5}+1}{2} = \tau.$$

Второе равенство последовательности (П11) следует из равнобедренности треугольника AEC, третье — из подобия треугольников AED и AEB и т. д.

Для решения кристаллографических задач весьма полезно тригонометрическое представление золотого сечения:

$$\tau = 2\cos\frac{\pi}{5}. \qquad (П12)$$

Это соотношение, которое связывает два иррациональных числа τ и π через тригонометрическую функцию, легко доказать с помощью пентаграммы (см. рис. П5). Опустив из точки B перпендикуляр на сторону AE, получим прямоугольный треугольник ABT (см. рис. П6). Согласно вышеприведенному анализу

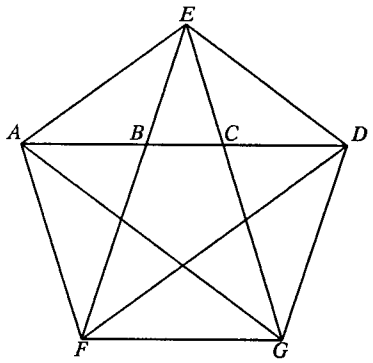


Рис. П5. Пентаграмма

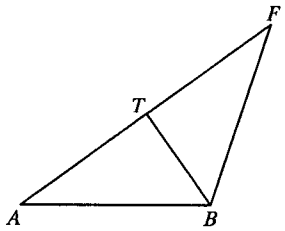


Рис. П6. К выводу соотношения (П12)

пентаграммы, угол BAE равен $\pi/5$. Косинус угла BAE может быть представлен как отношение длин отрезков AT и AB. Следовательно,

$$\cos\frac{\pi}{5} = \frac{1}{2}\frac{AE}{AB} = \frac{\tau}{2}.$$

Соотношение (П12) доказано.

Для практического использования числа τ оказывается важным его связь с последовательностью Фибоначчи. Ряд Фибоначчи представляет собой последовательность целых чисел, из которых два первых — единицы, а остальные равняются сумме двух предыдущих: 1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, ...

$$F_n = F_{n-1} + F_{n-2}. \qquad (П13)$$

(Кстати, Фибоначчи — псевдоним Леонардо Пизанского — великого математика, жившего в 1180–1240 гг.)

Последовательные приближения числа τ выражаются отношениями последовательных чисел ряда Фибоначчи:

$$\tau = \frac{F_{n+1}}{F_n}. \qquad (П14)$$

С ростом порядкового номера чисел ряда Фибоначчи n отношение двух последовательных чисел ряда дает все более точное значение иррационального числа τ. Отношения чисел Фибоначчи оказались удобными для описания симметрии аппроксимантов квазикристаллов и индицирования граней икосаэдрических простых форм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белов Н.В. Очерки по структурной кристаллографии и федоровским группам симметрии.—М.: Наука, 1986. 279 с.
2. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз.—М.: Изд-во АН СССР, 1947. 237 с.
3. Белов Н.В., Загальская Ю.Г., Литвинская Г.П., Егоров-Тисменко Ю.К. Атлас пространственных групп кубической системы.—М.: Наука, 1980. 68 с.
4. Бокий Г.Б. Кристаллохимия.—М.: Наука, 1971. 400 с.
5. Вайнштейн Б.К. Современная кристаллография. Т. 1.—М.: Наука, 1979. 383 с.
6. Вайнштейн Б.К, Фридкин В.М., Инденбом В.Л. Современная кристаллография. Т. 2.—М.: Наука, 1979. 355 с.
7. Егоров-Тисменко Ю.К., Литвинская Г.П., Загальская Ю.Г. Кристаллография.—М.: Изд-во Моск. ун-та, 1992. 288 с.

   Егоров-Тисменко Ю.К., Литвинская Г.П. Теория симметрии кристаллов.—М.: ГЕОС, 2000. 394 с.
8. Загальская Ю.Г., Литвинская Г.П. Геометрическая кристаллография.—М.: Изд-во Моск. ун-та, 1973. 163 с.
9. Загальская Ю.Г., Литвинская Г.П. Геометрическая микрокристаллография.—М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976. 241 с.
10. Зоркий П.М. Афонина Н.Н. Симметрия молекул и кристаллов.—М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. 175 с.
11. Келли А., Гровс Г. Кристаллография и дефекты в кристаллах.—М.: Мир, 1974. 496 с.
12. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы.—М.: Наука, 1971. 424 с.
13. Китайгородский А.И. Органическая кристаллохимия.—М.: Изд-во АН СССР, 1955. 558 с.
14. Костов И. Кристаллография.—М.: Мир, 1965. 528 с.
15. Кребс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений.—М.: Мир, 1971. 304 с.
16. Нараи-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия.—Будапешт: Изд-во Академии Наук Венгрии, 1969. 504 с.
17. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела.—М.: Высшая школа, 1985. 384 с.
18. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела.—М.: Высшая школа, 2000. 494 с.
19. Пованых А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов.—Киев: Наукова думка, 1966. 547 с.
20. Попов Г.М., Шафрановский И.И. Кристаллография.—М.: Высшая школа, 1972. 356 с.
21. Розенфельд Б.А., Сергеева Н.Д. Стереографическая проекция.—М.: Наука, 1973. 133 с.
22. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия.—М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987. 275 с.
23. Шубников А.В, Копцик В.А. Симметрия в науке и искусстве.—М.: Наука, 1972. 339 с.
24. Шубников А.В., Флинт Е.Е., Бокий Г.Б. Основы кристаллографии.—М.: Изд-во АН СССР, 1940. 487 с.
25. International Tables for X-ray crystallography.—Birmingem (England): The Kynoch Press, 1952. 854 p.

СПИСОК ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блейкмор Дж. Физика твердого тела.—М.: Мир, 1988.
2. Галиулин Р.В. Лекции по геометрическим основам кристаллографии.—Челябинск: Изд-во Челябинского ун-та, 1989. 80 с.
3. Дмитриенко В.Е. От классических кристаллов к квазикристаллам: аппроксиманты квазикристаллических структур.—В сб.: Кристаллы. Рост, структура, свойства.—М.: Наука, 1993. С. 27–39.
4. Каткова М.Р., Крутов А.И., Чупрунов Е.В. О псевдосимметрических особенностях структурных типов // Кристаллография. 1995. Т. 40, № 1. С. 70–74.
5. Каткова М.Р., Новикова Р.Ю., Фаддеев М.А., Чупрунов Е.В. О физическом и структурном критериях кристаллических сверхрешеток // Кристаллография. 1998. Т. 43, № 1. С. 9–12.
6. Машин А.И., Хохлов А.Ф., Разуваев А.Г., Игнатов С.К., Щепалов А.А. О роли примесей в формировании силицина — цепочечного кремния: теория и эксперимент // Физика и техника полупроводников. 1999. Т. 33, вып. 10. С. 1253–1259.
7. Тархова Т.Н., Чупрунов Е.В., Симонов М.А., Белов Н.В. Определение и уточнение кристаллической структуры изоцианата трифенилолова // Кристаллография. 1977. Т. 22, № 5. С. 1004–1008.
8. Чупрунов Е.В., Солдатов Е.А., Тархова Т.Н. О количественных оценках симметричности кристаллических структур // Кристаллография. 1988. Т. 33, № 3. С. 759–761.
9. Чупрунов Е.В., Тархова Т.Н., Кораллова Т.Ю., Белов Н.В. Определение и уточнение кристаллической структуры *N*-триметилстаннилфталимида // Доклады АН СССР. 1978. Т. 242, № 3. С. 606–608.
10. Шехтман В.Ш., Диланян Р.А. Структура фуллеренов: геометрия упаковки, дифракционные задачи.—В сб.: Структурные исследования кристаллов.—М.: Наука, 1996. С. 407–429.