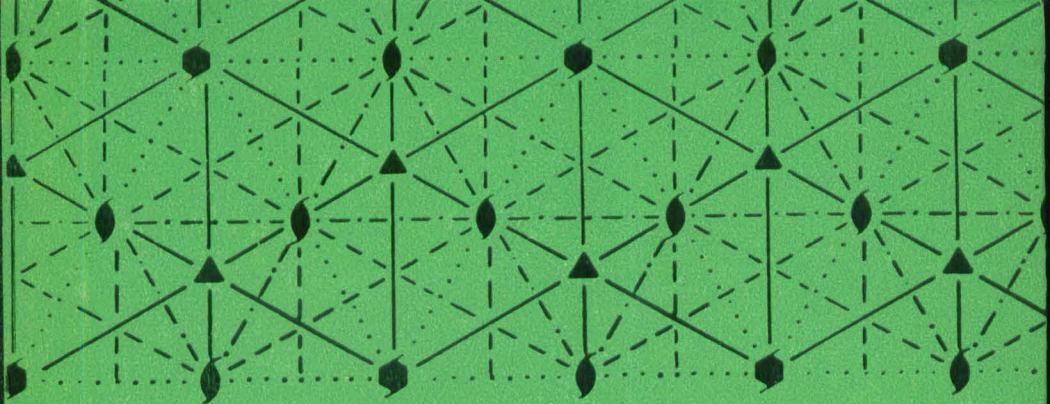
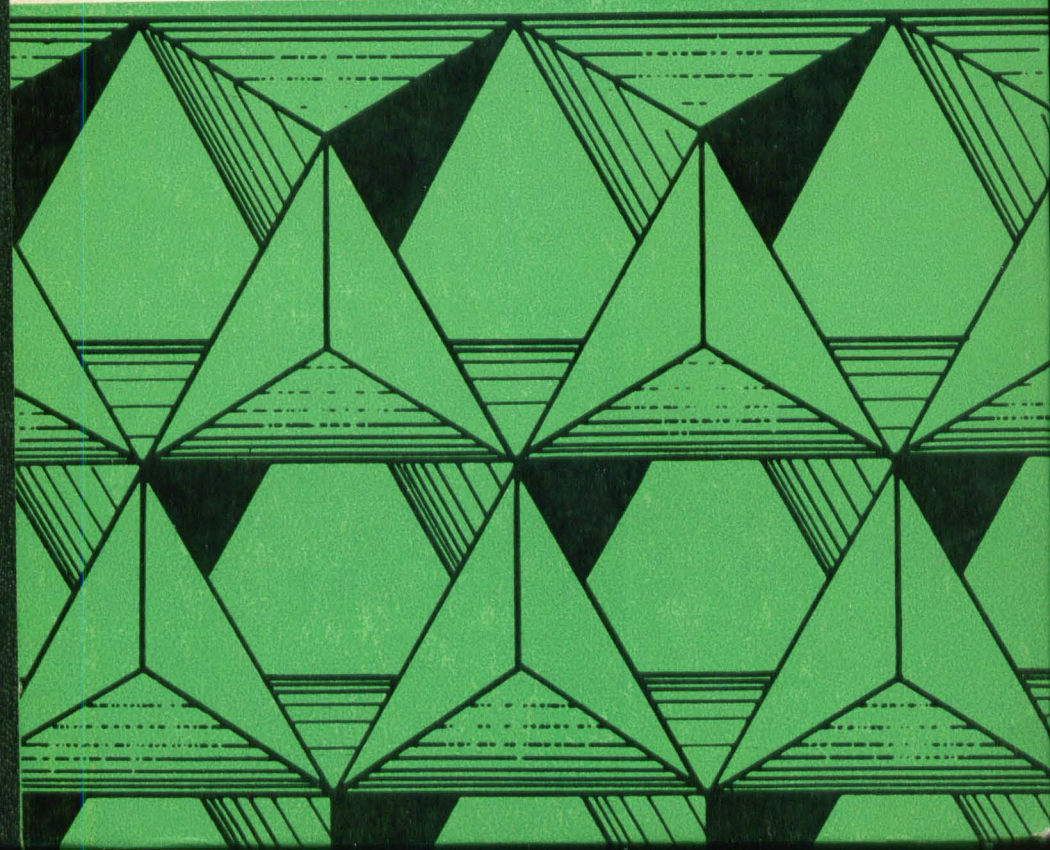




Ю. Г. Загальская, Г. П. Литвинская

**ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ
МИКРОКРИСТАЛЛОГРАФИЯ**



Ю. Г. Загальская, Г. П. Литвинская

ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ МИКРОКРИСТАЛЛОГРАФИЯ

ПРАКТИЧЕСКИЙ КУРС

Под ред. академика Н. В. Белова

*Допущено
Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов геологических
специальностей вузов*

ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1976

Загальская Ю. Г., Литвинская Г. П. Геометрическая микрокристаллография. М., Изд-во Моск. ун-та, 1976. 241 с., 131 ил., прилож.

Работа представляет первый опыт создания курса по симметрии кристаллических структур. В книге приводится вывод решеток Бравэ и пространственных групп симметрии, а также намечаются пути использования их при решении общих вопросов кристаллохимии. Интересны разделы, касающиеся законов расположения материальных частиц в кристаллическом веществе, преобразования координатных систем, а также разбора кристаллических структур. Пособие содержит более 200 задач и упражнений, причем для ряда типичных и важных приводятся развернутые решения.

Рецензенты: кафедра кристаллографии Ленинградского горного института; доктор физико-математических наук, профессор М. П. Шаскольская (Московский институт стали и сплавов)

ОТ РЕДАКТОРА

Великое произведение Е. С. Федорова — 230 пространственных групп — не есть зримая, осязаемая кристаллография, царство кристаллов с ярко блестящими гранями и исключительными физическими качествами, но именно федоровская теория и ее графика управляют миром кристаллов, в особенности внутренними их качествами и прежде всего атомным, молекулярным порядком. Она не позволяет атомам «сесть» в произвольные позиции, выстраивает их в шеренги, которые повинуются приказам, отдаваемым электроникой и другими активаторами к определенным функциям во всех разделах радиотехники, электроники, телевидения и пр. и пр.

Нет ни одного учебника кристаллографии, кристаллохимии, минералогии, авторы которых отказались бы от воспроизведения примерно на десяти страницах полного списка федоровских пространственных групп — обычно без какого-либо пояснения или объяснения к этому списку. Иногда приводятся разрозненные или сугубо сокращенные восходящие к Федорову графики пространственных групп, и заинтересованные отсылаются к «Интернациональным таблицам», где только графики каждой группы разобраны более детально. Нужно признаться, что примерно таково же положение с 14-ю решетками Бравэ, которые «подаются» снова без всякой попытки объяснения, что такое эти решетки, почему их 14. А между тем и 230 и 14 это «пики», тесно друг с другом связанные в чрезвычайно интересной теории, непрерывно в своем изложении иллюстрируемой богатейшим материалом по расшифрованным структурам. Обратно — использование этой теории существенно облегчает, точнее, лежит в основе расшифровки сложных кристаллических структур.

Хорошо известно, что единственным местом, где 230 федоровских групп и их теория подробно излагаются, остается кафедра кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ. Лекции Ю. Г. Загальской и Г. П. Литвинской привлекают к себе внимание кристаллографов, минералогов, физико-химиков, специалистов электронной техники, металлургов со всего Совет-

130. Какова симметрия кристалла состава ХУ, если атомы У образуют гексогональную плотнейшую упаковку, а атомы Х заселяют половину пустот одного типа, причем ось упаковки полярна?

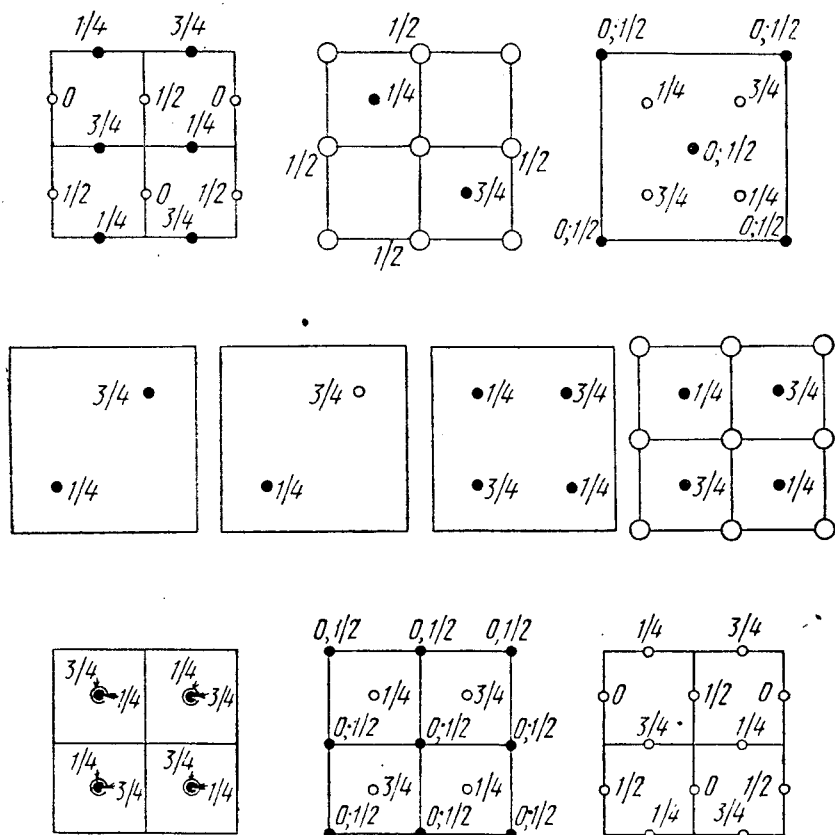


Рис. 117. К задаче 124

131. Элементарная ячейка структуры алмаза сжата вдоль одной из своих осей 4-го порядка. Определить федоровскую группу полученного структурного типа.

132*. В структурном типе хлористого натрия сферический анион заменен линейным (например, HF_2 или N_3). Какая федоровская группа описывает симметрию NaHF_2 или NaN_3 , если все линейные группы ориентированы параллельно одной из осей 3-го порядка структуры NaCl , а центр их совпадает с центром замещенного аниона?

133*. Определить федоровские группы двуслойной, четырехслойной, пятислойной и шестислойной плотнейших упаковок.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемую книгу — пособие по структурной кристаллографии (микрорентгенографии) — можно рассматривать как 2-ю часть нашего учебного пособия «Геометрическая кристаллография» (Изд. МГУ, 1973). Материал, составляющий содержание первой книги — учение о симметрии и формах кристаллических многогранников, конечных геометрически правильных тел, изложен так, что может служить необходимой и достаточной основой для изучения геометрических особенностей кристаллической структуры — законов симметрии трехмерного дисконтинуума.

Помимо теоретической части — систематического изложения учения о федоровских (пространственных) группах — книга содержит около 250-ти задач и упражнений, позволяющих не только проконтролировать усвоение изложенного материала, но и существенно углубить знания по конкретной кристаллохимии. Задачи в каждом параграфе расположены в порядке возрастающей сложности, наиболее типичные снабжены развернутыми решениями.

Одна из целей нашего курса — научить самостоятельно разбираться во всех тонкостях внутренней геометрии кристаллического вещества, освобождая от «рабской» зависимости от готовых сводок и таблиц. Тем не менее, в тех случаях, когда необходима формальная справка, мы с удовольствием отсылаем наших читателей к уникальному каталогу федоровских групп — всемирно известным «Интернациональным таблицам» (International Tables for X-Ray Crystallography. Birmingham, 1969, 3^d Edition).

Пользуемся приятной возможностью выразить глубокую признательность своему учителю, Николаю Васильевичу Белову, тонкому знатоку структурной кристаллографии, идеи которого мы попытались воплотить в этом учебнике. В заключение благодарим своих коллег и учеников, прямо или косвенно причастных к созданию этой работы, в особенности Ю. К. Егорова-Тисменко и Ю. А. Харитонova за прекрасное выполнение оригинальных рисунков.

ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

§ 1. ОДНОМЕРНЫЕ, ДВУМЕРНЫЕ И ТРЕХМЕРНЫЕ РЕШЕТКИ. ПАРАЛЛЕЛЕПИПЕДЫ ПОВТОРЯЕМОСТИ (ЯЧЕЙКИ) РЕШЕТКИ. ОСНОВНАЯ ЯЧЕЙКА И ЯЧЕЙКА БРАВЭ

В кристаллической структуре любого вещества прежде всего обращает на себя внимание закономерная повторяемость — периодичность всех компонент структуры в трех направлениях. Аналогичная повторяемость в двух направлениях легко прослеживается на тканях и обоях (рис. 1, а), а в одном — на бордюрах (рис. 1, б).

Действительно, совмещение узора бордюра с самим собой наступает при переносе (трансляции) этого узора вдоль одного направления на величину вектора $\vec{T}$ — трансляционного вектора. Плоский мотив может быть совмещен с самим собой при переносе вдоль любого трансляционного вектора, лежащего в этой плоскости. Так, в плоском мотиве рис. 1, а при переносе вдоль направления AI на отрезок $AB = |\vec{T}_1|$ точка A переходит в гомологичную точку B , B в C , C в Q , Q в R , R в S , S в L и т. д.; для направления AII таким отрезком будет $AK = |\vec{T}_2|$, в общем случае не равный AB , для направления $AIII$ — $AP = |\vec{T}_3|$ и т. д. В кристаллической структуре — регулярном трехмерном узоре — такое самосовмещение наступает при переносе вдоль любого трансляционного вектора.

Периодичность подобных бесконечных систем можно описать, введя новый элемент симметрии — решетку, одномерную для бордюров, двумерную для обоев и трехмерную для кристаллических структур.

Наглядное представление об одномерной решетке получим, выделив в рисунке бордюра точки, трансляционно идентичные некоторой исходной, которые назовем узлами. Эти точки создадут прямолинейный ряд — шеренгу (узловой ряд) — рис. 1, в. Трансляционно идентичные точки (узлы) плоского узора создадут двумерную решетку; такая решетка представляет собой плоскую параллелограмматическую сетку, называемую также узловым сеткой (рис. 1, г). Узлы трехмерной решетки расположатся по параллелепипедальной системе, называемой пространственной или кристаллической решеткой.

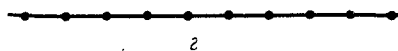
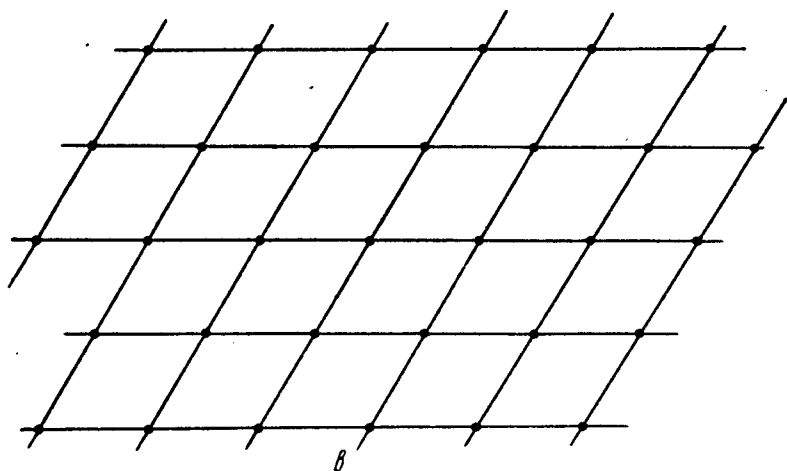
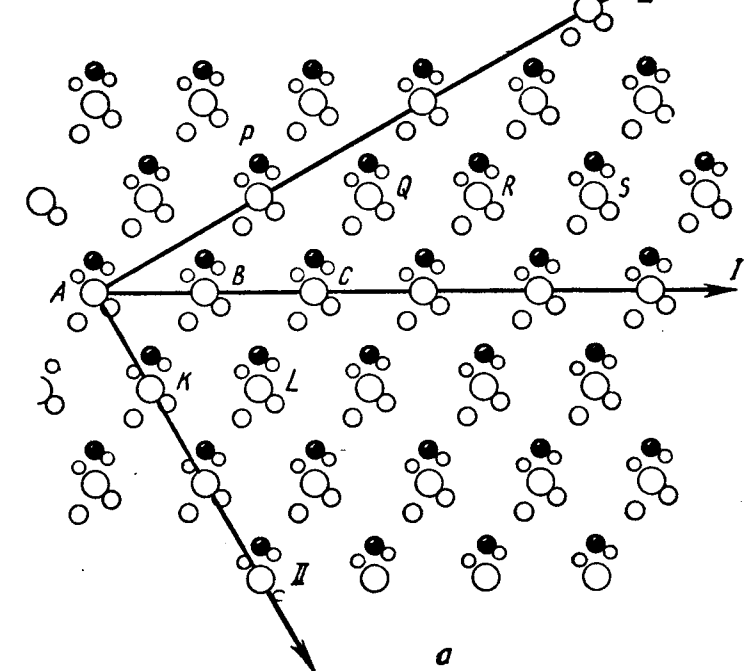


Рис. 1. Периодичность обоев (а) и бордюров (б). Решетка обоев — узловая сетка (в). Решетка бордюра — узловый ряд (г)

Тип решетки не зависит от того, какая из точек бесконечного узора была принята за исходный узел. Особенно четко это видно на плоской сетке (рис. 2).

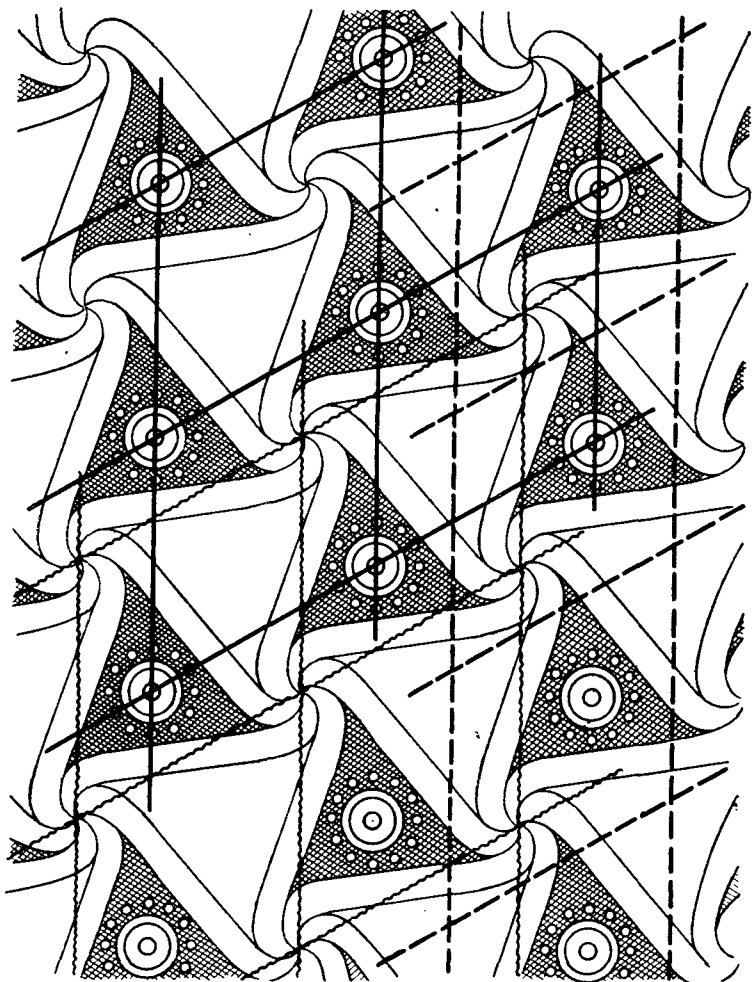


Рис. 2. Тип плоской сетки не зависит от того, какая точка рисунка обоев принята за исходный узел

Таким образом, решетка бесконечного узора является лишь той схемой, которой подчиняется периодичность этого узора, поэтому самые различные по рисунку обои могут подчиняться одной и той же решетке, то же справедливо и для кристаллических структур (рис. 3).

Решетку можно считать выразителем кристаллического состояния вещества, ибо любой кристалл, даже лишенный какой-либо внешней симметрии, обладает решеткой. По Н. В. Белову, «кристалл находится в состоянии решетки».

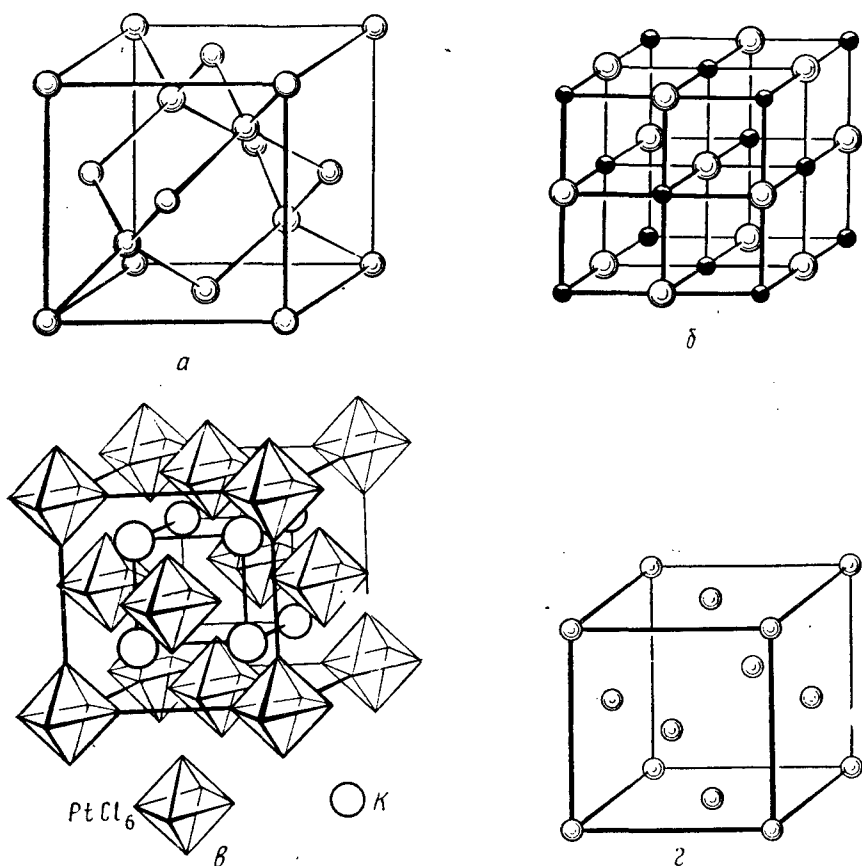


Рис. 3. Трехмерная периодичность в структурах алмаза (а), хлористого натрия (б) и K_2PtCl_6 (в) описывается одной и той же решеткой (г)

К понятию решетчатого строения кристалла (по В. И. Вернадскому и Н. В. Белову) достаточно непринужденно приводит анализ одного из основных свойств кристалла — его однородности в современном ее понимании, т. е. с учетом дискретности материи. Однородным нужно считать такое тело, в котором вокруг любой его точки на конечных расстояниях найдутся точки, эквивалентные первой не только в физическом отношении, но и в геометрическом, т. е. находящиеся в таком же окружении, как и пер-

вая точка. Пусть наше внимание остановилось на некоторой исходной — «нулевой» точке кристаллического пространства (рис. 4, а). На кратчайшем расстоянии $a = a_{\text{мин}}$ от нее находим точку 1, эквивалентную выбранной, т. е. такую, на расстоянии a от которой в направлении вектора $\vec{a}$ должна находиться аналогичная точка 2. Продолжая рассуждение ($0 \rightarrow 1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow \dots$), получим прямолиней-

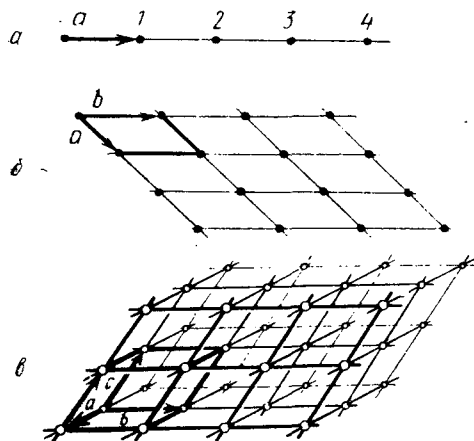


Рис. 4. Узловой ряд (а), узловая сетка (б) и пространственная решетка (в)

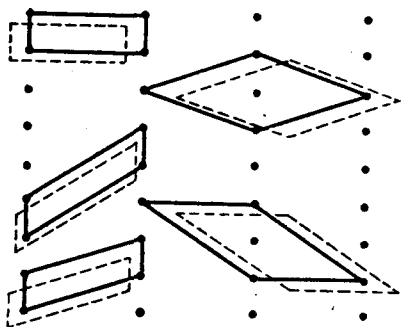


Рис. 5. Различные ячейки — параллелепипеды (параллелограммы) повторяемости — одной и той же кристаллической решетки (плоской сетки); все примитивные (пустые) ячейки равновелики, любая (единожды) центрированная в два раза больше примитивной

ный ряд (шеренгу) эквивалентных точек (узлов) с одинаковыми расстояниями между ними, причем между членами этого ряда невозможны дополнительные гомологичные точки. В некотором другом направлении ($\vec{b}$, рис. 4, б), не параллельном вектору $\vec{a}$, эквивалентные точки также выстроятся в шеренгу с межузловым расстоянием $|\vec{b}| \geq |\vec{a}|$, и эти два непараллельных узловых ряда определяют собой бесконечную плоскую сетку — узловую сетку. Легко доказывается, что внутри петли сетки невозможна еще одна гомологичная точка. Приняв во внимание и третье некомпланарное направление — вектор $\vec{c}$ ($|\vec{c}| \geq |\vec{b}| \geq |\vec{a}|$), получим трехмерную сетку — пространственную решетку — также с пустыми ячейками (рис. 4, в).

Характеристикой одномерной решетки служит промежуток (интервал) узлового ряда (a), для двумерной такой характеристи-

кой будет параллелограмм, а для трехмерной — параллелепипед, если параллелограмм построен на двух неколлинеарных трансляционных векторах ($\vec{a}$ и $\vec{b}$), а параллелепипед — на трех некомпланарных векторах ($\vec{a}$, $\vec{b}$ и $\vec{c}$). Такой параллелограмм и соответственно параллелепипед повторяемости, или идентичности, называют также ячейками решетки. Очевидно, что ячейки выполняют все кристаллическое пространство без промежутков.

Выбор ячейки в двумерной, а тем более в трехмерной решетке не будет однозначным, так как каждый узел можно считать начальной точкой для бесконечного множества трансляционных векторов, поэтому ячейки, которые можно выделить в одной и той же решетке, будут различаться либо только формой, либо формой и величиной (рис. 5, а). Ячейки, в которых узлы находятся только в вершинах, называют примитивными (пустыми), непримитивные ячейки содержат дополнительные (не охваченные контурами ячейки) узлы. Все примитивные ячейки одной и той же решетки равновелики, так как на долю любой из них приходится один узел ($\frac{1}{4} \times 4$ в двумерной решетке и $\frac{1}{8} \times 8$ в трехмерной); общее

число узлов, приходящееся на непримитивную ячейку, показывает, во сколько раз она больше любой примитивной той же решетки. Особенно наглядно это можно представить в двумерной решетке.

Произвольно выбранная ячейка неудобна для характеристики решетки и часто предпочитают пользоваться ячейкой, построенной на кратчайших трансляционных векторах, т. е. на векторах, отвечающих двум (трем) последовательным минимумам данной решетки ($|\vec{a}_{\min}| \leq |\vec{b}_{\min}|$ и соответственно $|\vec{a}_{\min}| \leq |\vec{b}_{\min}| \leq |\vec{c}_{\min}|$). Ее называют основной ячейкой или основным параллелограммом (параллелепипедом). Однако и основная ячейка не всегда достаточно выразительно подчеркивает особенности решетки, в частности ее симметрию, поэтому характеристической ячейкой решетки считают такую, ребра которой совпадают с наиболее короткими трансляционными векторами, идущими вдоль особых направлений максимальной симметрии. При отсутствии особых направлений ребра характеристической ячейки приходится совмещать с такими трансляционными векторами (желательно наиболее короткими), которые обеспечат ее примитивность, т. е. минимальный размер. Если в трехмерной решетке есть лишь одно особое направление (моноклинная сингония), то с ним и совмещают одно ребро такой ячейки, а два других направляют по трансляционным векторам, лежащим в зеркальной плоскости симметрии, т. е. по векторам максимальной симметрии, соблюдая при этом условие, обеспечивающее примитивность грани. Направления максимальной симметрии обычно принимают и за кристаллографические координатные оси (репер Бравэ), поэтому характеристическая ячейка — ее называют ячейкой Бравэ, или, что не вполне удачно, элементарной ячейкой — представляет собой параллелепипед (па-

раллелограмм) повторяемости, подчиненный координатной системе решетки и имеющий при этом минимальную величину. Ячейка Бравэ передает свое название решетке.

Трансляционные векторы, идущие вдоль особых направлений, по которым выбраны координатные оси, — ребра ячейки Бравэ—

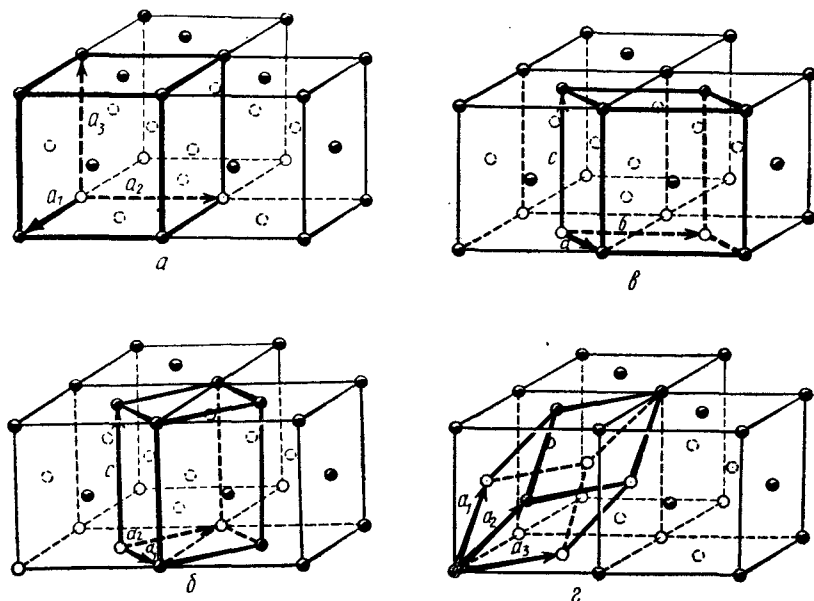


Рис. 6. Пространственная решетка кубической системы и ее ячейки: произвольно выбранные (б и в), основная (г) и ячейка Бравэ (а)

не обязательно будут самыми короткими для всей решетки, поэтому наряду с примитивными (пустыми) элементарными ячейками возможны ячейки с дополнительными узлами.

Поясним сказанное примером. На рис. 6 изображена пространственная решетка кубической сингонии. Нетрудно увидеть, что наиболее удачным представителем ее будет именно ячейка Бравэ — куб с центрированными гранями (рис. 6, а), тогда как ни произвольно выбранные ячейки (рис. 6, б и в), ни основная ячейка — ромбоэдр с углом в 60° (рис. 6, г) — не выражают непосредственно симметрию решетки; поэтому эту решетку логично называть кубической гранецентрированной.

Трем основным векторам трехмерной ячейки Бравэ ($\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$) соответствуют шесть скалярных величин

$$(|\vec{a}|, |\vec{b}|, |\vec{c}| \text{ и } \alpha = \widehat{b\vec{c}}, \beta = \widehat{a\vec{c}}, \gamma = \widehat{a\vec{b}}),$$

которые называют геометрическими параметрами, или константами решетки. Константы двумерной решетки — $|\vec{a}|$, $|\vec{b}|$ и $\gamma = \widehat{ab}$.

§ 2. ВЫВОД ДВУМЕРНЫХ РЕШЕТОК

Остановимся на некоторых свойствах двумерных решеток — узловых сеток.

1. Перпендикулярно к любой узловой сетке как сетке параллелограмматической обязательно проходят оси¹ 2-го порядка, образующие 4 независимые (трансляционно неидентичные) системы (рис. 7), причем эти оси могут быть составляющими осей более

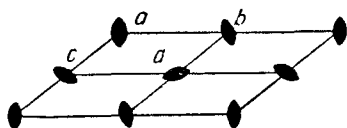


Рис. 7. Четыре независимые системы осей 2-го порядка плоской сетки

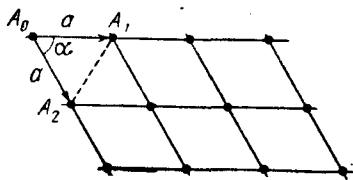


Рис. 8. К доказательству теоремы о возможных осях в плоской сетке

высоких порядков, тогда они оказываются линиями пересечения зеркальных плоскостей. Действительно, узлы, связанные поворотом вокруг оси порядка $n > 2$, располагаются по вершинам правильного n -угольника, лежащего в плоскости, перпендикулярной этой оси; в центре такого многоугольника пересекается n плоскостей симметрии.

2. Минимальный угол между двумя эквивалентными узловыми рядами равен 60° и, следовательно, порядок оси, перпендикулярной к узловой сетке, не превышает 6.

Для доказательства обратимся к рис. 8. Пусть два пересекающихся в точке A узловых ряда определяются одним и тем же межузловым расстоянием, минимальным для данной решетки ($A_0A_1 = a_{\min}$). Тогда в треугольнике $A_0A_1A_2$ сторона A_1A_2 должна быть либо равна, либо больше A_0A_1 ($A_1A_2 \geq a_{\min}$), а следовательно, $\alpha \geq 60^\circ$. Таким образом, если мы узел A берем на оси L_n , которая перпендикулярна к узловой сетке, построенной на рядах $A_0A_1...$ и $A_0A_2...$, то порядок оси не может превышать шести ($n \leq 6$).

3. Если перпендикулярно к узловой сетке проходят оси нечет-

¹ В случае двумерной и одномерной симметрии фактически надо говорить не об оси n -го порядка, а о точке n -й (например, двойной) симметрии, и таким же образом не о плоскости зеркальной симметрии, а о соответствующей линии.

ного порядка, то в результате их взаимодействия с осями 2-го порядка возникают четные оси вдвое большего порядка:

$$L_{(2k+1)} \times L_2 = L_{2(2k+1)}.$$

Таким образом, нечетными осями, проходящими перпендикулярно к узловой сетке, могут быть только оси 1-го и 3-го порядков; ось 5-го порядка ($n < 6$, но $2n > 6!$) оказывается запрещенной.

Отсюда следует, что между эквивалентными узловыми рядами, определяющими сетку, возможны углы, равные 60° , 90° или 120° .

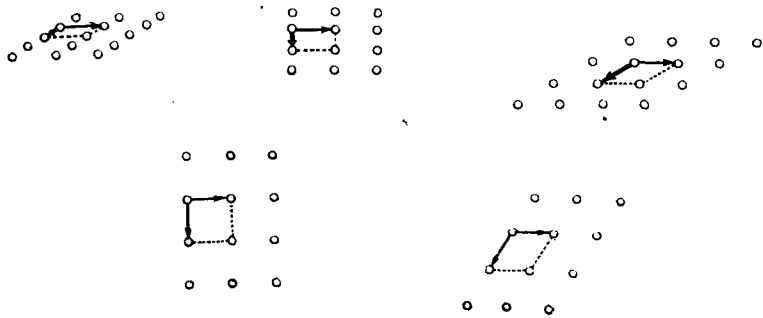


Рис. 9. Пять основных параллелограммов (ячеек) — пять плоских сеток

Выведенные угловые величины позволяют получить все типы основных параллелограммов, а следовательно, и все типы двумерных решеток (рис. 9):

- 1) $|\vec{a}| \neq |\vec{b}|$, $\gamma \neq 90^\circ \neq 120^\circ$;
- 2) $|\vec{a}| \neq |\vec{b}|$, $\gamma = 90^\circ$;
- 3) $|\vec{a}| = |\vec{b}|$, $\gamma \neq 90^\circ \neq 120^\circ$;
- 4) $|\vec{a}| = |\vec{b}|$, $\gamma = 90^\circ$;
- 5) $|\vec{a}| = |\vec{b}|$, $\gamma = 120^\circ$.

Эти решетки отвечают четырем плоским кристаллографическим системам: 1 — параллелограмматической (точечная подгруппа симметрии сетки 2), 2 и 3 — прямоугольной (подгруппа $mm2$), 4 — квадратной ($4mm$) и 5 — гексагональной ($6mm$).

Сетка, которой можно приписать репер $|\vec{a}| \neq |\vec{b}|$, $\gamma = 120^\circ$, несмотря на «многообещающую» величину угла, все равно имеет симметрию только 2, т. е. повторяет первую сетку.

Заметим, что во всех случаях, кроме третьего, основная ячейка оказывается одновременно и характеристической. В третьей сетке ($|\vec{a}| = |\vec{b}|$, $\gamma \neq 90^\circ \neq 120^\circ$) характеристическая ячейка повторит по

форме ячейку второй сетки ($|\vec{a}| \neq |\vec{b}|$, $\gamma = 90^\circ$), но будет иметь дополнительный узел в центре. Такую ячейку, а значит и решетку, называют центрированной.

Полная характеристика решетки требует указания не только точечной, но и трансляционной компоненты ее группы симметрии — подгруппы переносов. Подгруппа переносов примитивной решетки обозначается буквой p , центрированной — c .

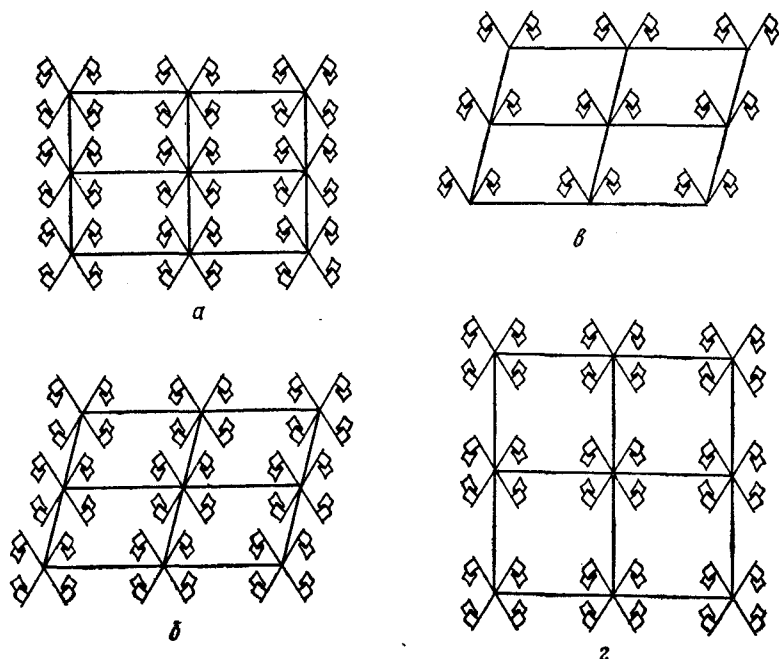


Рис. 10. Согласование симметрии фигуры с точечной симметрией решетки: а — симметрия фигуры ($mm2$) и решетки ($mm2$) совпадают. Узор приобретает ту же симметрию; б — группа симметрии решетки (2) не содержит всех элементов симметрии фигуры ($mm2$). Узор приобретает лишь симметрию 2; в — группа симметрии фигуры (m) не имеет общих элементов с группой симметрии решетки (2). Симметрия узора — 1; г — симметрия фигуры $mm2$, и, хотя симметрия решетки значительно выше ($4mm$), узор унаследовал лишь симметрию фигуры ($mm2$)

Таким образом, симметрия плоских решеток описывается пятью плоскими группами: $p2$, $ptm2$, $ctm2$, $p4mm$, $pb6mm$.

Двумерные решетки можно также вывести, используя основную особенность решетки — размножая отдельную фигуру, распространять ее симметрию на весь бесконечный узор¹. При этом про-

¹ Такой способ вывода двумерных решеток окажется полезным при выводе трехмерных решеток (см. стр. 18).

исходит наложение симметрии самой решетки (учитывается лишь ее точечная составляющая) на симметрию фигуры, и в результирующую группу симметрии узора (речь опять идет только о точечной составляющей) войдут лишь общие для решетки и фигуры элементы симметрии. Опуская строгое теоретико-групповое доказательство этого положения, в котором можно увидеть проявление известного принципа Кюри, продемонстрируем сказанное рис. 10.

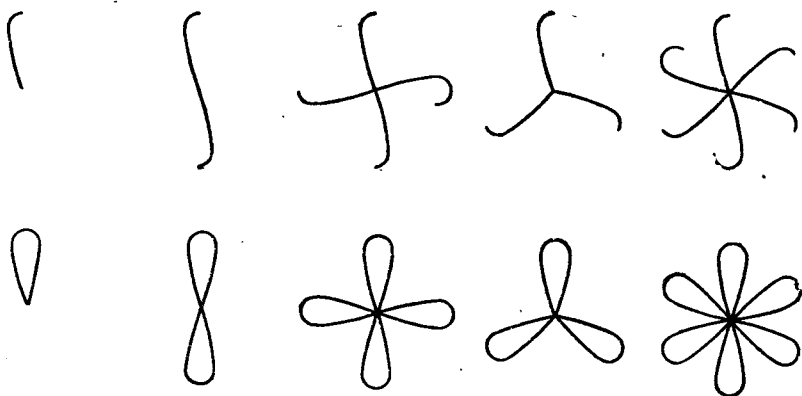


Рис. 11. «Крючочечные» и «лепестковые» группы симметрии, по Н. В. Белову

Таким образом, для того чтобы узор приобрел симметрию отдельной фигуры, решетка должна иметь все элементы симметрии этой фигуры. Иными словами, минимальная симметрия решетки, согласующейся с фигурой, должна быть не ниже симметрии самой фигуры.

С другой стороны, симметрия двумерных решеток — параллелограмматических сеток — должна сохранять присущие им особенности, которые рассматривались выше, а именно, в группу симметрии решетки обязательным элементом должны входить оси 2-го порядка, а оси высших порядков ($n=3, 4$ и 6) должны сопровождаться пересекающимися вдоль них плоскостями симметрии.

Симметрия конечной плоской фигуры описывается плоскими точечными группами; отобрав из них группы, совместимые с трансляционной периодичностью (1, 2, 3, 4, 6 и $m, 2m, 3m, 4m$ и $6m$ — рис. 11), рассмотрим, какой должна быть симметрия решетки, согласующейся с фигурой каждой из этих 10 кристаллографических плоских групп симметрии.

1. Фигура симметрии 1 не представляет каких-либо требований к симметрии решетки, поэтому она сочетается с решеткой мини-

мальной симметрии (точечная подгруппа 2). Та же решетка годится и для фигуры симметрии 2.

2. Фигура симметрии m требует, чтобы и решетка имела зеркальную плоскость, взаимодействие же этой плоскости с обязательной для двумерной решетки поворотной осью 2 приведет к точечной подгруппе решетки $mm2$. Эта решетка может обслужить и фигуру симметрии $mm2$.

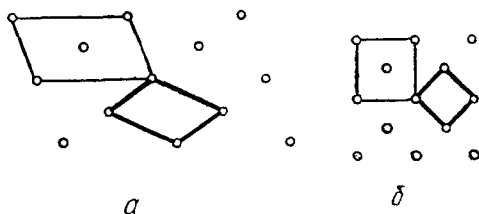


Рис. 12. Разные аспекты (p и c) одной и той же p -решетки. а — параллелограммическая p -решетка, б — квадратная p -решетка

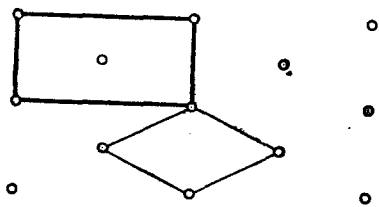


Рис. 13. Характеристическая и основная ячейки прямоугольной центрированной решетки

3. Аналогичные рассуждения приведут к решеткам точечной симметрии $4mm$ (для фигур с симметрией 4 и $4mm$) и $6mm$ (для фигур 3, $3m$, 6 и $6mm$).

Итак, получено 4 типа точечных симметрий двумерных решеток: 2, $mm2$, $4mm$ и $6mm$; координатный репер каждой из этих групп определит форму характеристической ячейки — параллелограмм, прямоугольник, квадрат и 120-градусный ромб ($1/3$ правильного шестиугольника).

Чтобы получить полную симметрию решетки, надо к точечной составляющей ее группы добавить трансляционную компоненту.

Если трансляционные векторы, идущие вдоль ребер характеристической ячейки, будут самыми короткими в решетке, т. е. узлы окажутся только в вершинах ячейки, решетка будет примитивной ($p2$, $pm2$, $p4mm$ и $6mm$).

Выясним затем, приведут ли ячейки с дополнительными узлами к новым решеткам. Позиции, в которых могут оказаться дополнительные узлы, нетрудно выявить, если обратить внимание, что в вершинных узлах пересекаются все элементы точечной симметрии решетки, а поскольку все узлы решетки идентичны, симметрия позиций дополнительных узлов тоже должна быть эквивалентна точечной симметрии самой решетки. Если учесть, что исключаются узлы на ребрах ячейки как на самых коротких для этих направлений трансляционных векторах, то для дополнительных узлов останутся лишь позиции в центрах параллелограммической, прямоугольной и квадратной ячеек.

Исследуем каждую из трех центрированных ячеек.

1. Решетку, полученную размножением параллелограммической ячейки с дополнительным узлом в центре нет смысла называть центрированной, так как отсутствие особых направлений составляет характеристической ячейкой такой решетки считать ячейку примитивную, как в два раза меньшую центрированной (рис. 12, а). Отметим, что выбор характеристической ячейки в параллелограммической сетке неоднозначен.

2. Не приведет к решетке нового типа и центрировка квадратной ячейки, так как и в этом случае характеристическая ячейка окажется примитивной (рис. 12, б).

3. Центрировка прямоугольной ячейки даст новую — центрированную — решетку (рис. 13). Действительно, примитивная ячейка этой решетки не будет характеристической, так как выбор ее в этом случае (симметрия $mm2$) строго однозначен.

Итак, в дополнение к четырем плоским примитивным решеткам имеем одну центрированную — $cm2$.

§ 3. ВЫВОД ТРЕХМЕРНЫХ РЕШЕТОК — РЕШЕТОК БРАВЭ

Типы симметрии трехмерных решеток можно получить, используя, как и в двумерном случае, их свойство сообщать бесконечному трехмерному узору симметрию дискретной объемной фигуры. При этом, как уже упоминалось, согласно принципу Кюри в группу симметрии узора попадут лишь те элементы симметрии, которые входят одновременно в группы симметрии решетки и фигуры. Таким образом, точечная симметрия решетки, совместимой с фигурой, должна быть равна или выше симметрии фигуры (см. рис. 10 для двумерного случая).

Трехмерная решетка наследует некоторые особенности двумерных решеток, а именно она допускает лишь оси симметрии порядков $n=1, 2, 3, 4$ и 6 , причем если $n \geq 3$, то вдоль такой оси пересекаются плоскости симметрии.

Особое направление 2-го порядка, воспринимаемое в двумерной решетке как поворотная ось, здесь выступает уже как зеркальная «ось» 2-го порядка ($\bar{2}$), т. е. как центр инверсии. Поворотная же ось 2-го порядка, присущая отдельной сетке, может и не проявиться в трехмерной решетке.

Симметрия конечных трехмерных фигур описывается трехмерными точечными группами, причем с трехмерной трансляционной периодичностью совместимы лишь 32 такие группы — 32 точечные кристаллографические группы.

Определим, какой точечной симметрией должна обладать решетка, способная передать бесконечному узору симметрию фигуры каждой из этих 32 групп.

1. Фигура асимметричная не накладывает каких-либо ограничений на симметрию решетки, поэтому такая фигура сочетается с

трехмерной решеткой минимальной симметрии, т. е. с решеткой точечной симметрии $\bar{1}$. Такой симметрии решетки не противоречит и фигура, обладающая только центром инверсии.

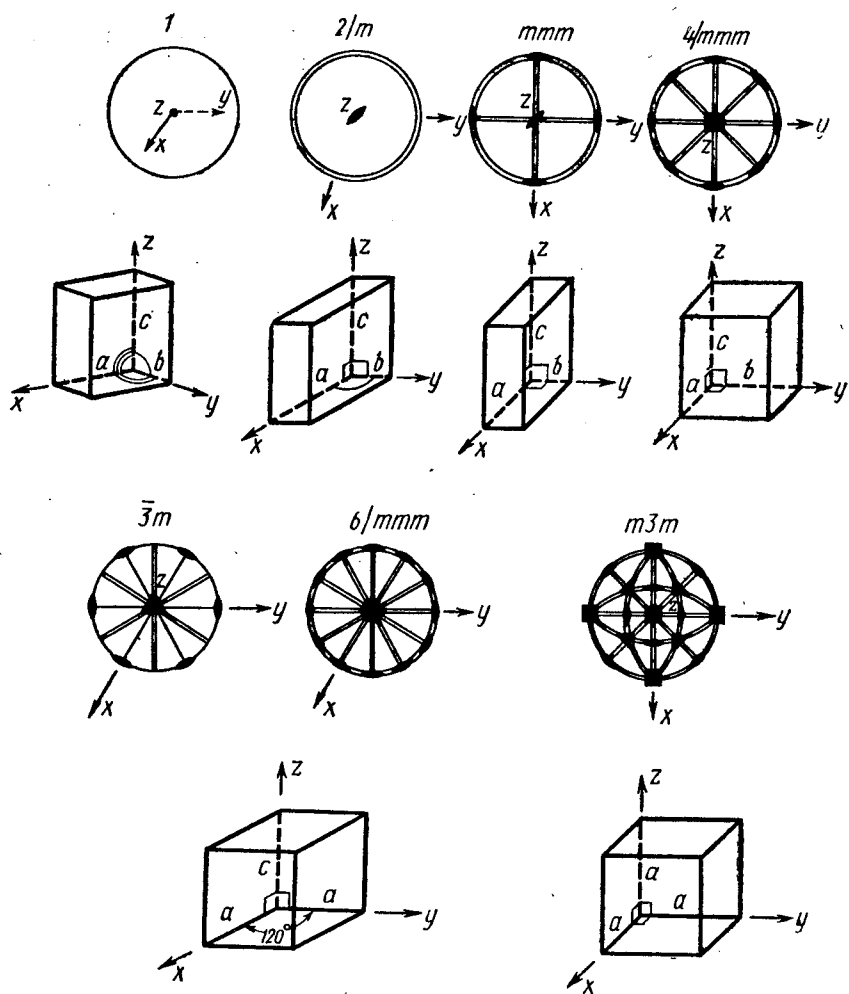


Рис. 14. Семи решеткам разной симметрии соответствуют шесть разных по форме ячеек Браве

2. Фигура с единственным особым направлением 2-го порядка потребует решетки с точечной симметрией

$$\frac{2}{m} \left(2 \times \bar{1} = m \times \bar{1} = \frac{2}{m} \right).$$

3. Любая фигура ромбической симметрии передаст свою симметрию трехмерному узору, размножаясь решеткой mmm

$$\left(222 \times \bar{1} = mm2 \times \bar{1} = \frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m} = mmm\right).$$

4—7. Решетка, которая размножает фигуру, имеющую оси высшего порядка, должна кроме центров инверсии и этих осей иметь сопутствующие им плоскости симметрии, поэтому фигуры остальных 24 групп симметрии будут сочетаться лишь с четырьмя типами решеток:

$\frac{4}{m}mm$ — для фигур симметрии 4, $\bar{4}$, $\frac{4}{m}$, 422, $\bar{4}2m$, $4mm$ и $\frac{4}{m}mm$;
 $\bar{3}m$ — для фигур симметрии 3, $\bar{3}$, 32, $3m$ и $\bar{3}m$; $\frac{6}{m}mm$ — для фигур симметрии 6, $\bar{6}$, $\frac{6}{m}$, 622, $\bar{6}2m$, $6mm$ и $\frac{6}{m}mm$; $m\bar{3}m$ — для фигур симметрии 23, $\bar{4}3m$, 432, $m\bar{3}$ и $m\bar{3}m$.

Определив в каждой из этих групп координатный репер (см. стр. 11), зададим тем самым форму ячеек Бравэ (рис. 14).

Для полной характеристики решеток данной точечной симметрии надо выявить все возможные случаи расположения узлов в ячейке Бравэ.

Поместив узлы только в вершины ячейки, т. е. задав кратчайшие трансляции вдоль координатных направлений, получим примитивные ячейки — примитивные решетки (P).

Оказывается, что P -решетка может сочетаться лишь с шестью типами точечной симметрии решеток, а именно с $\bar{1}$ (триклинная сингония), $\frac{2}{m}$ (моноклинная сингония), mmm (ромбическая),

$\frac{4}{m}mm$ (тетрагональная), $\frac{6}{m}mm$ (гексагональная) и $m\bar{3}m$ (кубическая). Действительно, только в этих случаях точечная симметрия решетки подтверждается расположением узлов примитивной решетки, тогда как симметрия другой гексагональной решетки ($\bar{3}m$) ниже симметрии расположения узлов P -гексагональной решетки ($\frac{6}{m}mm$). Иными словами, могут быть решетки симметрии $P\bar{1}$, $P\frac{2}{m}$, $Pmmm$, $P\frac{4}{m}mm$, $Pm\bar{3}m$ и $P\frac{6}{m}mm$, но немыслима решетка $P\bar{3}m$, т. е. примитивная гексагональная решетка симметрии $\bar{3}m$. Чтобы снизить точечную симметрию гексагональной решетки с $\frac{6}{m}mm$ до $\bar{3}m$, надо определенным образом расставить добавочные узлы. Выясним, где они могут оказаться.

Как говорилось выше (стр. 17), узлы могут занимать лишь позиции, симметрия которых равна точечной симметрии самой решетки, поэтому, приписав вершинным узлам гексагональной

ячейки симметрию $\bar{3}m$, отыщем другие позиции такой же симметрии. Эти позиции могут оказаться только на осях 3-го порядка, проходящих через центры обеих тригональных призм ячейки, так как минимальная симметрия таких позиций — $3m$ (рис. 15, а). Поместим узел в произвольную точку 1 или 1''' на одной из осей 3 (рис. 15, б), тогда возникший трансляционный вектор перенесет его в точку на другой оси 3, а затем в точку на вертикальном ребре ячейки. Заметим, что трансляционные векторы вдоль ребер c и a ячейки не укоротятся лишь в том случае, если первый добавочный узел окажется на высоте $\frac{1}{3}c$ или $\frac{2}{3}c$, т. е. в точках 1' (рис. 15, б) или 1'' (рис. 15, в). Нетрудно убедиться, что симметрия позиций этих точек как раз и будет $\bar{3}m$, если вершинным узлам придана такая симметрия.

Таким образом, получена гексагональная ячейка с двумя дополнительными узлами

(их координаты $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3}$ и $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{2}{3}$ или $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{2}{3}$ и $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{3}$), представляющая

решетку с точечной симметрией $\bar{3}m$. Эту ячейку, а следовательно, и решетку, называют гексагональной дважды центрированной. Ее обозначают буквой R , называя иногда ромбоэдрической, так как примитивная ячейка такой решетки (но не ячейка Бравэ!) — ромбоэдр (рис. 16).

Заметим сразу, что введение дополнительных узлов в R -решетку исключается, так как сосуществование всех четырех возможных добавочных узлов создаст

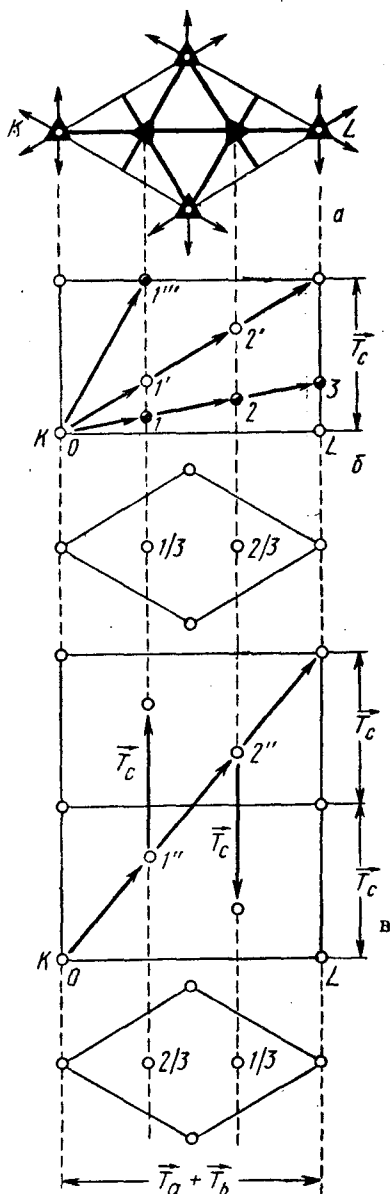


Рис. 15. Генезис дважды центрированной гексагональной решетки

новые трансляции, определяющие P -решетку с уменьшением по сравнению с исходной параметрами: $a' = \frac{a\sqrt{3}}{3}$ и $c' = \frac{c}{3}$ (рис. 17).

Немыслима также непримитивная решетка точечной симметрии $\frac{6}{m}$, поскольку позиции, симметрия которых совпадает с точечной симметрией решетки, находятся лишь в вершинах и на ребрах элементарной ячейки такой решетки.

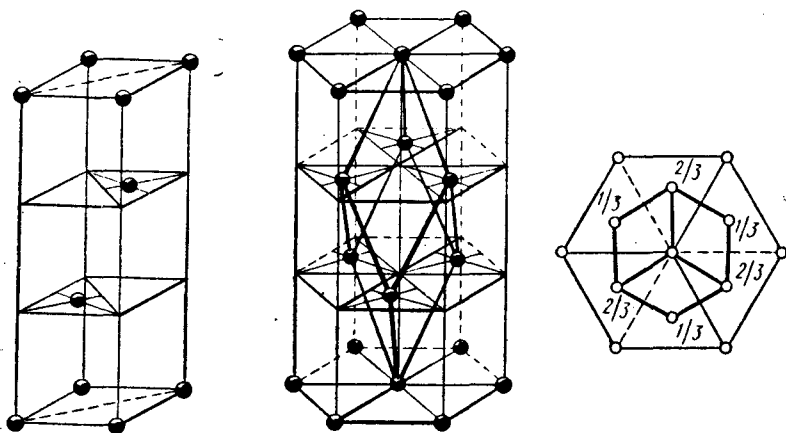


Рис. 16. Примитивная ячейка дважды центрированной гексагональной решетки — ромбоэдр

Выясним, какие новые решетки даст введение дополнительных узлов в остальные ячейки.

Нетрудно увидеть, что позициями, «пригодными» для расстановки дополнительных узлов, могут оказаться лишь центры граней и объемов ячеек, поскольку лишь их симметрия может совпасть с точечной симметрией решетки. Фактически речь должна идти только о прямоугольных гранях и сечениях, так как косоугольность ($\gamma \neq 90^\circ \neq 120^\circ$) грани или сечения всегда говорит об отсутствии в их плоскостях особых направлений, а следовательно, и об избыточности центровки (см. стр. 17).

Если в ячейке центрирована только пара противоположных граней, то ячейку называют базоцентрированной и обозначают C (дополнительные узлы на гранях $\{001\}$) либо A (узлы на гранях $\{100\}$), либо B (узлы на гранях $\{010\}$); A - и B -ячейки можно называть также бокоцентрированными. Центрировка двух пар граней (например, A и B) автоматически связана с возникновением равноправной трансляции AB , которая обеспечит центрировку и третьей пары граней (C) (рис. 18, а); такую ячейку называют гранецентрированной (или всестороннецентрированной) и обозна-

чают F . Ячейку с узлом в центре (объемноцентрированную) обозначают I . Одновременная центровка типа $C+I$ или $F+I$ ис-

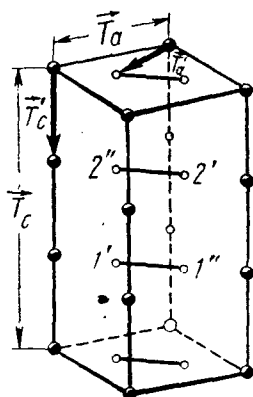


Рис. 17. Одновременное нахождение узлов как в позициях $1'$ и $2'$

($\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3}$ и $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{2}{3}$),
так и в позициях $1''$ и $2''$
($\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{2}{3}$ и $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{3}$),
приведет к возникнове-
нию новых (более корот-
ких) трансляций, опреде-
ляющих P -решетку:

$$\vec{T}'_c = \frac{\vec{T}_c}{3} \text{ и } \vec{T}'_a = \frac{\vec{T}_a\sqrt{3}}{3}$$

ключена, ибо приведет к укорочению исходных трансляционных векторов (рис. 18, б).

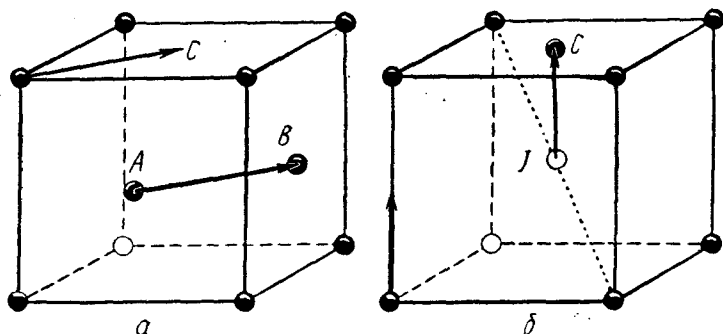


Рис. 18. Двойная центровка ячейки исключена: а — трансляционный вектор AB превратит ячейку в гранецентрированную (всестороннецентрированную); б — возникновение трансляции IC приведет к ячейке, вертикальное ребро которой в два раза короче исходного

Рассмотрим случаи центрирования ячеек в различных системах (сингониях).

Триклинная система. Метрика ячейки Бравэ в этой системе — ее косоугольность ($a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ \neq 120^\circ$) — дает возможность любую решетку всегда представить примитивной ячейкой, таким образом, в триклинной системе принципиально существует лишь одна решетка — примитивная (P), хотя выбор ячейки Бравэ в триклинной системе неоднозначен.

Моноклиная система. Метрика ячейки Бравэ ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$)¹, определяя косоугольность грани B , делает ее центрировку избыточной, т. е. ячейка B может быть сведена к ячейке P (см. рис. 12, а).

Центрировка C -граней приведет к новой решетке (рис. 19, а), отличной от примитивной, поскольку примитивная ячейка C -ре-

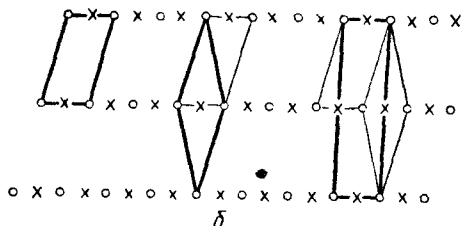
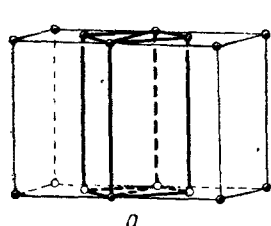


Рис. 19. Решетки моноклиной системы: а — примитивная ячейка базоцентрированной решетки моноклиной сингонии не подчиняется координатной системе этой сингонии; б — ячейки $C(A)$, I и F представляют одну и ту же решетку, называемую C или I

шетки, не подчиняясь координатной системе моноклиной сингонии, не может считаться характеристической (ячейкой Бравэ). A -ячейка представляет другой аспект C -ячейки, к которому можно прийти простой перестановкой осей X и Z . Из рис. 19, б видно, что I -ячейка тоже не оригинальна, так как она может быть сведена к C -ячейке, однако равенство объемов базоцентрированной и объемноцентрированной ячеек (на ячейку приходится 2 узла) не дает преимущества ни одной из них; иными словами, C и I — два равноправных аспекта одной и той же решетки. Таким образом, моноклиная решетка допускает ячейки Бравэ, разные не только по метрике, но и по типу центрировки. Гранецентрированную решетку, которую логичнее представлять меньшими по объему C - и I -ячейками, следует называть базоцентрированной или объемноцентрированной (рис. 19, б).

Итак, примитивная и базоцентрированная (объемноцентрированная) решетки в моноклиной системе — различны.

Ромбическая система. Три взаимно перпендикулярных (неэквивалентных) особых направления однозначно определяют ячейку Бравэ, поэтому при любой ее центрировке возникнут новые решетки (рис. 20).

Таким образом, в ромбической сингонии неупрощаемы (оригинальны) все 4 решетки; примитивная — P , базоцентрирован-

¹ Напомним, что помимо такой, классической, установки пользуются и модернизированной, где углом моноклинности считают угол γ ($\vec{a} \vec{b}$).

ная — C (A , B), объемноцентрированная — I и гранецентрированная — F .

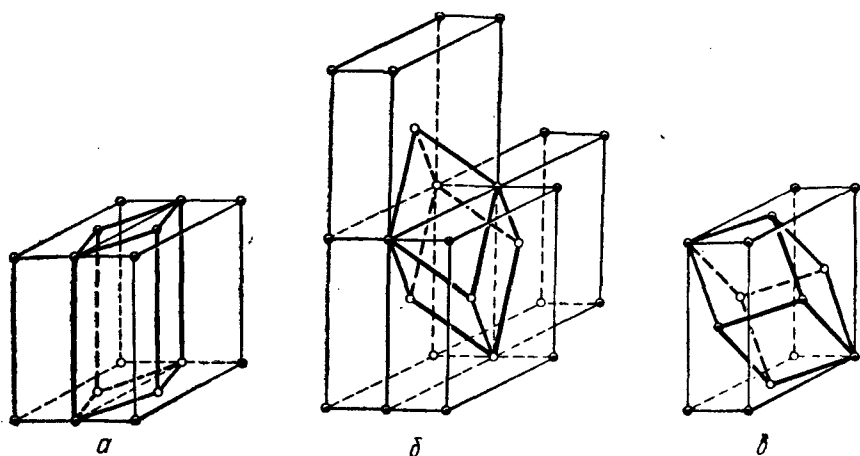


Рис. 20. Прimitives ячейки базоцентрированной (а), объемноцентрированной (б) и гранецентрированной (в) решеток ромбической сингонии

Тетрагональная система. В этом случае возможны решетки двух типов: примитивная (P) и объемноцентрированная (I) — рис. 21. Для примитивной решетки мыслим и другой,

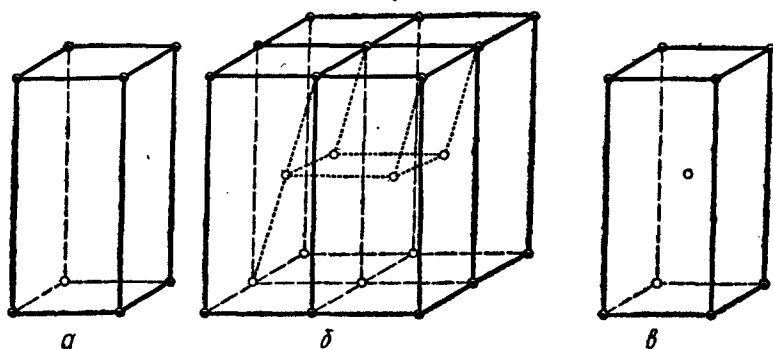


Рис. 21. Прimitives ячейки двух тетрагональных решеток различны по форме (а и б), а одинаковые по форме ячейки (а и в) имеют разную центрировку

хотя и не равноправный с первым, аспект C (ячейка C вдвое больше примитивной) — рис. 22, а. Такое же соотношение характерно также для I и F аспектов тетрагональной решетки (рис. 22, б).

Гексагональная система. Выше (стр. 22) показано, что гексагональную систему представляют лишь две решетки: P и R .

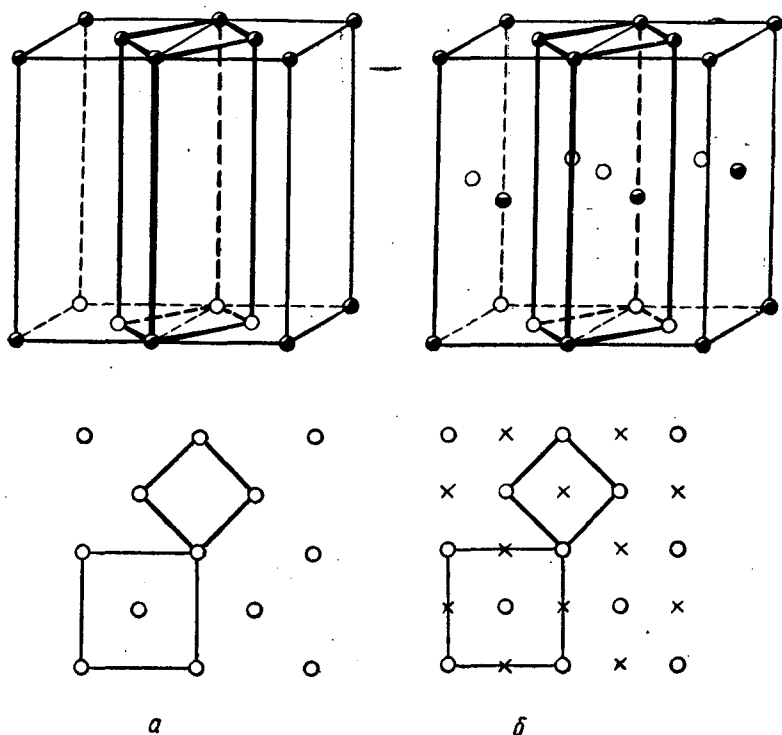


Рис. 22. Название решетки диктует ячейка тетрагональной метрики минимального объема — ячейка Бравэ. а — решетка примитивная — P ; б — решетка объемноцентрированная — I

Кубическая система. Неприводимыми оказываются, помимо примитивной решетки, объемноцентрированная (I) и гранецентрированная (F). Для двух последних решеток примитивные ячейки (но не ячейки Бравэ!) — ромбы с углом, равным соответственно $109^{\circ}28'16''$ и 60° (рис. 23). Ячейка с одной парой центрированных граней несовместима с кубической симметрией ($4L_3$!).

Итак, получено 14 типов трансляционных пространственных решеток — 14 решеток Бравэ (рис. 24), распределяющихся по 7-ми типам симметрии (семи кристаллографическим голоэдриям) и 6-ти системам — сингониям.

Для всех систем, кроме гексагональной, центрировка решетки не изменяет ее симметрии, поэтому любая негексагональная решетка может сочетаться с любой из групп своей же системы. Гексагональная же система стоит в этом смысле особняком — ее *P*- и *R*-решетки различаются по симметрии, причем, если *P*-ре-

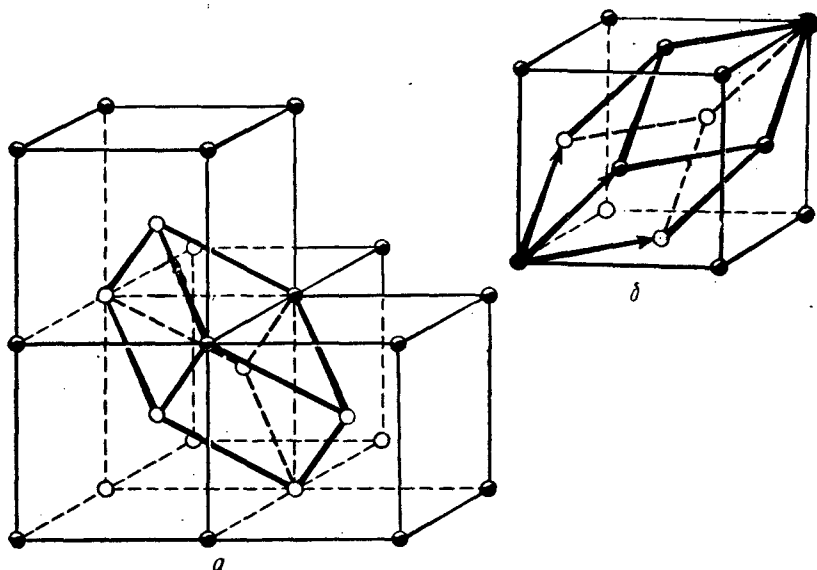


Рис. 23. Прimitives ячейки объемноцентрированной (а) и гранецентрированной (б) кубических решеток

шетка, благодаря своей высокой симметрии ($P \frac{6}{m} mm$), способна обслужить все группы гексагональной системы, то *R*-решетка ($R\bar{3}m$) работает лишь для групп, не имеющих осей 6 или $\bar{6}$. Универсальность *P*-решетки, пригодной для всех 12 групп, делает нецелесообразным распределение их по двум системам (сингониям), однако избирательность *R*-решетки заставляет как-то обособить те 5 групп, с которыми она согласуется. Отсюда и компромиссное решение: одна большая система с 12 группами разбивается на 2 подсистемы — гексагональную (главные оси 6 и $\bar{6}$) и тригональную, называемую также ромбоэдрической (главные оси 3 и $\bar{3}$); причем 7 групп первой сочетаются лишь с *P*-решеткой, а 5 групп второй — как с *P*-, так и с *R*-решеткой.

Существуют и другие способы вывода трехмерных решеток, в частности способ, использующий известные двумерные сетки. Суть

его заключается в добавлении к плоским сеткам, заданным двумя неколлинеарными векторами $\vec{a}$ и $\vec{b}$, третьего вектора $\vec{c}$, некомпла-

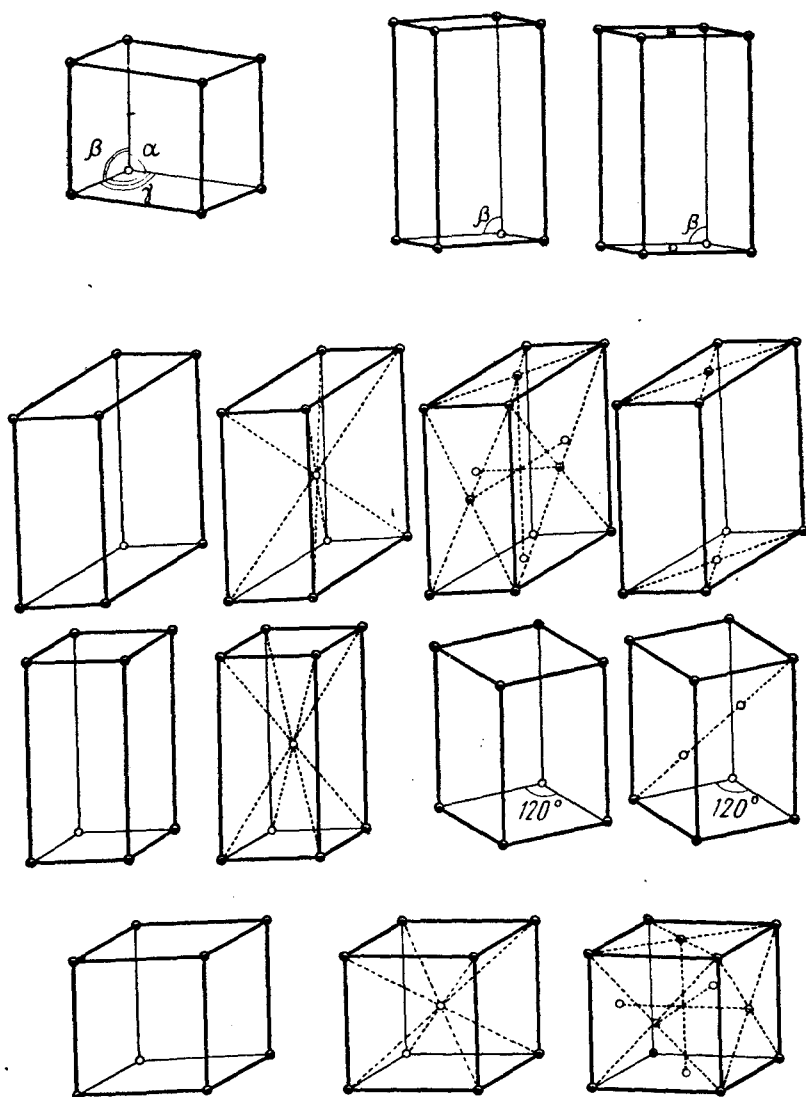


Рис. 24. 14 ячеек Браве — 14 решеток Браве

нарного первым двум, т. е. трансляционным повторением сеток — систематической укладкой их в кипу. Будучи очень наглядным и

удобным, поскольку он сразу приводит как к примитивным, так и центрированным решеткам, этот способ обладает и принципиаль-

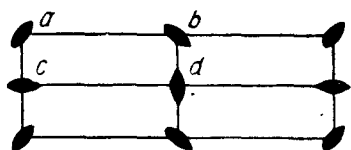


Рис. 25. Трансляционно не идентичные оси прямоугольной плоской сетки

ным недостатком, так как фактически предполагает окончательный результат известным. Дело в том, что при выводе рассматри-

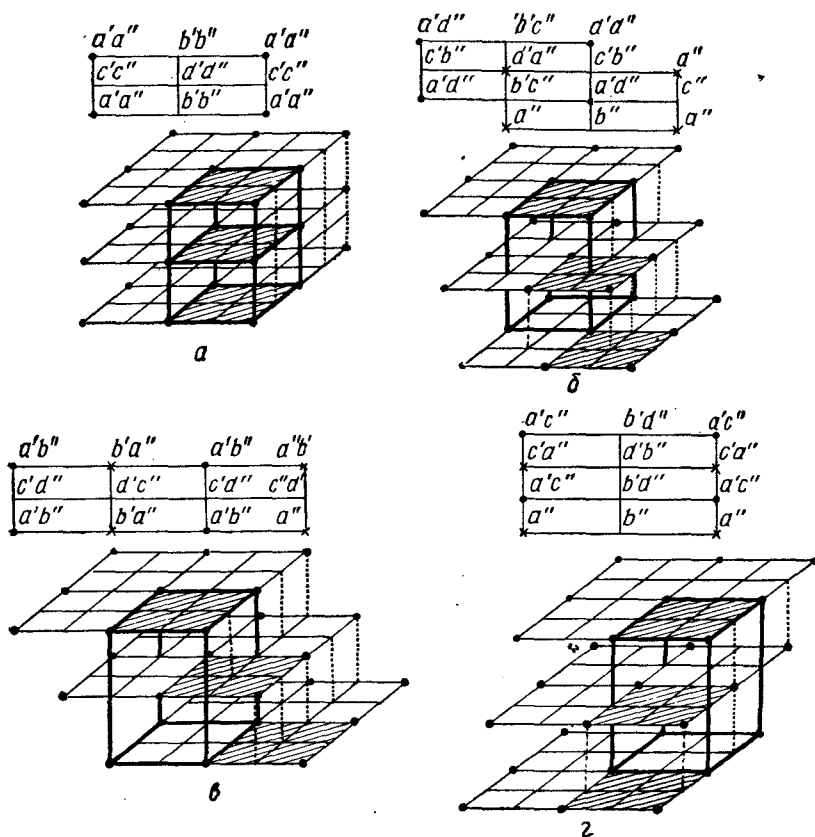


Рис. 26. Образование ромбических решеток: а — примитивной — P ; б — объемноцентрированной — I ; в — базоцентрированной (ячейка A); г — базоцентрированной (ячейка B)

ваются комбинации каждой из пяти плоских сеток с 3-м вектором, который может варьировать как по направлению, так и по

модулю, а критерий, позволяющий считать, что рассмотрены все возможные комбинации, отсутствует.

Покажем, как образуются трехмерные решетки из примитивной прямоугольной сетки ($pm\bar{m}2$).

При укладке в кипу симметрия исходной сетки ($mm2$) может перейти в трехмерную решетку либо полностью, либо частично, либо совсем не перейти.

В первом случае легко можем получить ромбическую решетку,

причем 4 независимые системы точек $mm2$ (a, b, c, d , рис. 25) предопределяют 4 варианта укладки сеток:

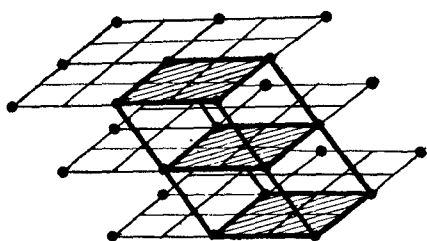
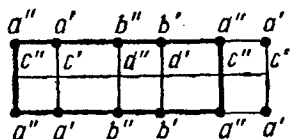


Рис. 27. Возникновение P -моноклинной решетки из прямоугольных плоских сеток

1) одноименные точки соседних сеток располагаем друг над другом (рис. 26, а), тогда узлы окажутся над узлами, т. е. решетка будет примитивной;

2) точки « a » одной сетки поместим над точками « d » другой (рис. 26, б), тогда результатом будет I -решетка;

3) и 4) точки « a » одной сетки поместим над точками « b » (или « c ») другой. Возникает C -решетка, представленная ячейками A (рис. 26, в) или B (рис. 26, г).

Очевидно, для создания гранецентрированной ромбической решетки надо исходить уже из центрированной прямоугольной сетки ($cm\bar{m}2$).

Вернемся к сетке $pm\bar{m}2$. Если сдвинуть сетки, как показано на рис. 27, то в трехмерной решетке сохранится лишь одна из плоскостей симметрии прямоугольной сетки. Решетка будет моноклинной примитивной.

Произвольный сдвиг прямоугольных сеток даст триклинную P -решетку, вообще лишенную элементов симметрии исходной сетки.

В приведенных примерах речь шла о сдвиге соседних сеток друг относительно друга, т. е. в расчет принималось лишь направление вектора $\vec{c}$, но не его модуль. Если же помимо направления $\vec{c}$ учитывать и соотношения модулей векторов $\vec{a}$, $\vec{b}$ и $\vec{c}$, то из сеток $pm\bar{m}2$ можно получить трехмерные решетки и более высокой симметрии. Так, если $|\vec{c}| = |\vec{a}| \neq |\vec{b}|$ или $|\vec{c}| = |\vec{b}| \neq |\vec{a}|$, то возникнет примитивная тетрагональная решетка.

Для получения гексагональных решеток удобнее всего воспользоваться сетками $rb\bar{m}m$ (рис. 28, а), укладывая их двояким обра-

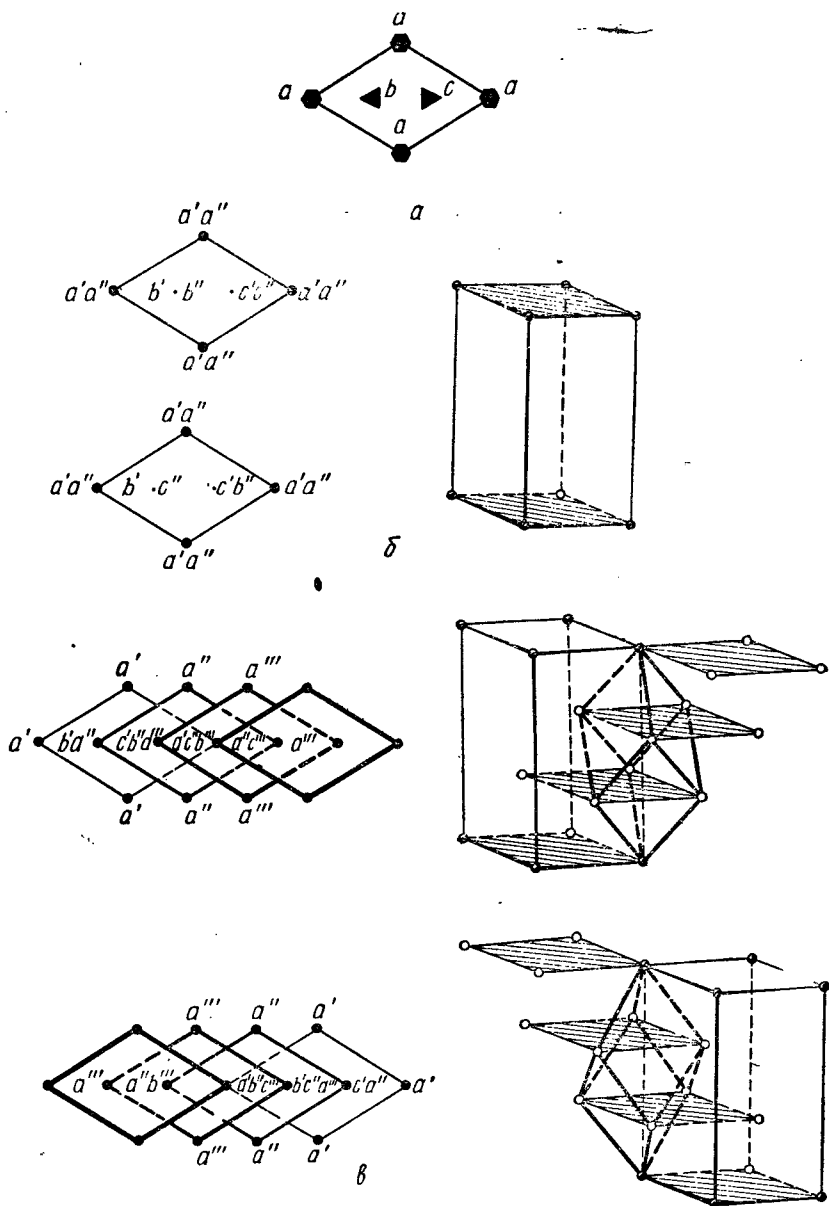


Рис. 28. Образование гексагональных решеток: а — гексагональная плоская сетка; б — P -решетка; в — дважды центрированная (R) решетка

зом. Чтобы симметрию плоской сетки полностью передать решетке, надо точки bm соседних сеток располагать друг над другом; результатом будет примитивная гексагональная решетка (рис. 28, б). Пытаясь сохранить хотя бы оси 3-го порядка, надо сдвигать сетки друг относительно друга так, чтобы узел одной оказался бы над точкой $3m$ соседней. Такая укладка создаст дважды центрированную гексагональную решетку R (рис. 28, в).

Кубические решетки проще всего получать либо из квадратных плоских сеток, либо из гексагональных, подбирая подходящие соотношения модулей векторов $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$.

Так, создавая кубические решетки из гексагональных сеток, надо помнить, что примитивной ячейкой всех трех кубических решеток можно считать ромбоэдр с углами, равными соответственно 90° (I) — P -решетка, 60° — F -решетка и $109^\circ 28' 16''$ — I -решетка (см. рис. 23). Поэтому каждую из трех кубических решеток можно представить как частный случай гексагональной R -решетки с расстояниями между сетками, равными соответственно

$$\frac{|\vec{a}|}{\sqrt{6}}, \quad \frac{2|\vec{a}|}{\sqrt{6}} \quad \text{и} \quad \frac{|\vec{a}|}{2\sqrt{6}}.$$

§ 4. ТРАНСЛЯЦИОННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ — ПЛОСКОСТИ СКОЛЬЗЯЩЕГО ОТРАЖЕНИЯ И ВИНТОВЫЕ ОСИ

Пространственная решетка — не единственный элемент симметрии, отличающий конечный кристаллический многогранник от бесконечной кристаллической структуры — дисконтинуума. К специфическим для дисконтинуума элементам симметрии относятся также плоскости скользящего отражения (g) и винтовые оси (n_s).

Оба «новых» элемента симметрии наряду с отражением или поворотом предполагают также поступание $\vec{t}$ вдоль плоскости или оси на некоторую долю трансляционного вектора $\vec{T}$. Операций отражения (поворота) и скольжения коммутативны, т. е. последовательность, в которой они производятся, роли не играет.

Элементы симметрии, включающие трансляционные компоненты, называют открытыми, все прочие — закрытыми. Первые удобно также назвать элементами микросимметрии, а вторые — элементами макросимметрии.

Представим себе процесс возникновения трансляционных элементов симметрии.

Как элемент симметрии решетка взаимодействует с закрытыми элементами симметрии, порождая новые элементы, которые могут быть и открытыми — трансляционными. Так, в мотиве из кирпичей (рис. 29, а), уложенных по центрированному закону, очевидно рождение плоскостей скользящего отражения; то же показано на схеме.

На рис. 29, б, представляющем мотив из многогранников, расположенных по I -тетрагональному (F -тетр.) закону, видно, что сочетание поворота вокруг оси 4-го порядка ($1 \rightarrow 2$) с I -трансляцией ($2 \rightarrow 3$) приводит к новой операции — повороту вокруг винтовой оси 4-го порядка ($1 \rightarrow 3$); то же показано на схеме.

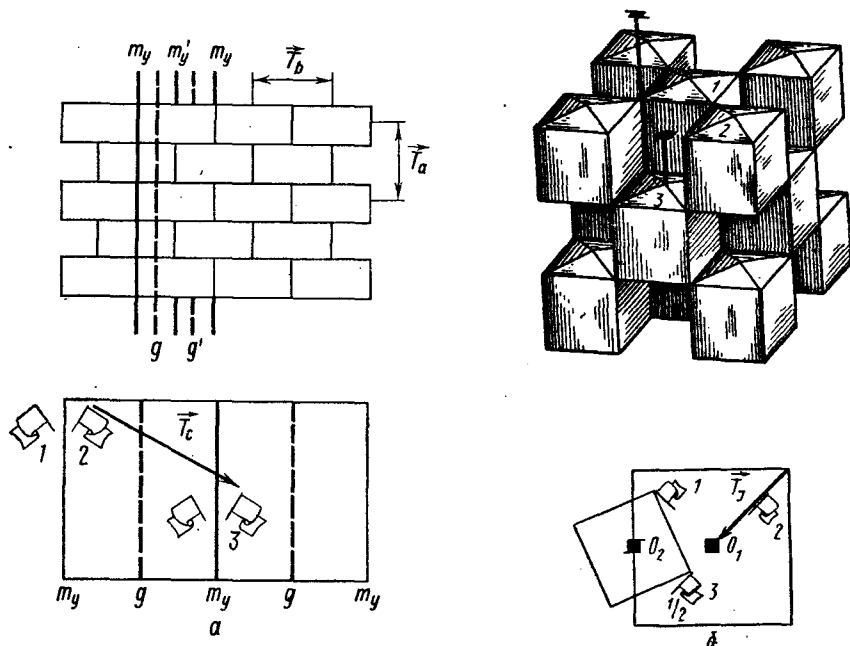


Рис. 29. Генезис трансляционных элементов симметрии: а — плоскости скользящего отражения; б — винтовой оси 4-го порядка

В соответствии с основным положением теории групп порожденные элементы симметрии могут в других группах существовать и без породивших их элементов.

Трансляционные элементы симметрии бесконечного узора — кристаллической структуры — воспринимаются в конечной фигуре (кристаллическом многограннике) как сходственные элементы симметрии, лишенные трансляционной компоненты, т. е. плоскость скользящего отражения «покажется» зеркальной плоскостью m , а винтовая ось любого порядка — поворотной осью того же порядка. Сложные оси ($\bar{n}$ или $\dot{n}$) не могут иметь трансляционной компоненты, поэтому их восприятие не меняется при переходе от бесконечного узора к конечной фигуре.

Плоскости скользящего отражения (g). Величина скольжения (поступания) плоскости скользящего отражения всегда равна $1/2$ трансляционного вектора, совпадающего с направлением сколь-

жения, так как двукратное отражение дает эквивалентную точку, отстоящую от исходной на величину целого трансляционного вектора.

Плоскости скользящего отражения удобно разделить на два типа.

В первом — скольжение происходит вдоль одного ребра ячейки, т. е. вдоль одной координатной оси; наименова-

ние такой плоскости (a , b или c) определяется осью (X , Y или Z), вдоль которой это скольжение направлено. При изменении наименования координатных осей, связанном, например, с преобразованием координатной системы, меняются соответственно и обозначения плоскостей этого типа.

В плоскостях второго типа скольжение происходит одновременно вдоль двух координатных осей, т. е. вдоль двух ребер элементарной ячейки, таким образом, результирующее скольжение совпадает с

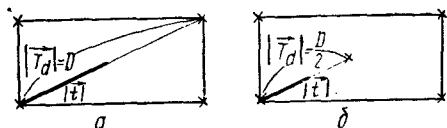


Рис. 30. Клиноплощности n (а) и d (б); а — грань «пустая», вектор переноса вдоль ее диагонали ($\vec{T}_d$) равен всей диагонали (D), поэтому величина скольжения плоскости

$$\vec{t} = \frac{\vec{T}_d}{2} = \frac{D}{2};$$

б — грань центрирована,

$$\vec{T}_d = \frac{D}{2}, \text{ поэтому } \vec{t} = \frac{\vec{T}_d}{2} = \frac{D}{4}$$

плоскостной диагональю грани ячейки. Таким образом, оно наклонено к координатным осям, поэтому такие плоскости называют клиноплощностями. Различают клиноплощности n (грань ячейки, вдоль диагонали которой происходит скольжение, нецентрирована) и d (грань центрирована). Величина скольжения $\vec{t}$ клиноплощности, как и любой другой, равна $\frac{\vec{T}}{2}$, но для n -плоскости $\frac{\vec{T}}{2} = \frac{D}{2}$, а для d — $\frac{\vec{T}}{2} = \frac{D}{4}$ (рис. 30). Клиноплощности не меняют своего обозначения при изменении обозначения осей координат.

Все сказанное справедливо для плоскостей скользящего отражения, параллельных двум координатным осям, т. е. параллельных координатным граням. Если же плоскость скользящего отражения совпадает с диагональным сечением элементарной ячейки, т. е. параллельна только одной координатной оси, а именно вертикальной, и ее скольжение перпендикулярно этой оси, то плоскость скользящего отражения обозначают b ($\equiv a$); если же скольжение параллельно вертикальной оси, плоскость обозначают c ; плоскости со скольжением, наклонным к этой оси, обозначают n или d .

На рис. 31 дано графическое изображение плоскостей симметрии дисконтинуума. Плоскости a , b и c (рис. 31, б) нетрудно увидеть на структуре кристаллической уголекислоты (рис. 32, а), n (рис. 31, в) — на структуре хлористого палладия (рис. 32, б), а d (рис. 31, г) — алмаза (рис. 32, в).

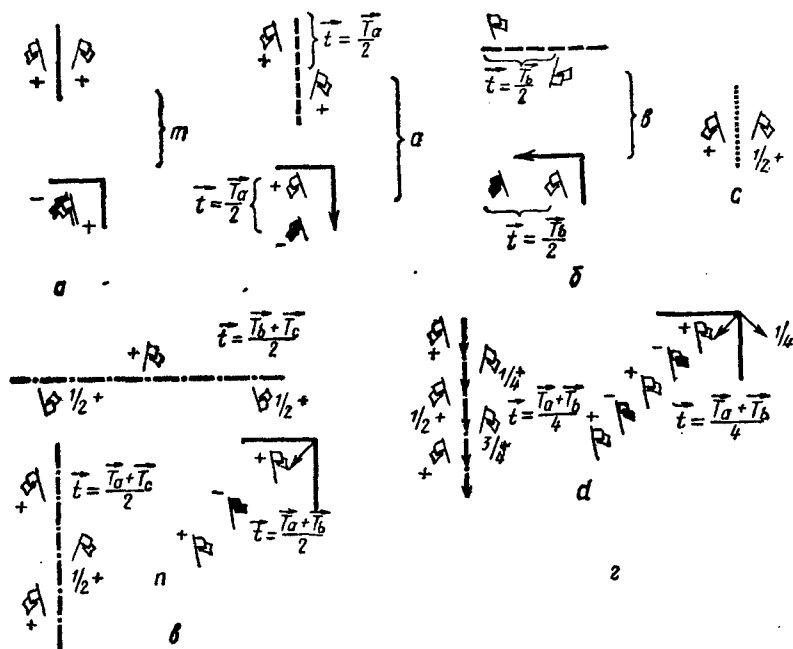


Рис. 31. Основные плоскости симметрии дисконтинуума в двух ориентациях (вертикальные и горизонтальные): а — зеркальные плоскости m ; б — плоскости a , b и c ; в — плоскости n ; г — клинплоскости d

Винтовые оси (n_s) Винтовые оси отличаются большим разнообразием, чем плоскости скользящего отражения, так как все возможные в кристаллических многогранниках поворотные оси имеют в дисконтинууме по несколько разновидностей, определить которые для оси того или иного порядка нетрудно.

Поворот вокруг винтовой оси n -го порядка сопровождается смещением вдоль оси на величину скольжения $\vec{t}$, называемую ходом винтовой оси. При полном повороте на 360° (n операций) полное смещение либо равно величине трансляционного вектора $\vec{T}$, либо кратно ей, т. е. $n = s\vec{T}$, где s — целое число, причем $n \geq s \geq 1$. Для оси n_s величина скольжения $\vec{t} = \frac{s\vec{T}}{n}$; придавая различные значе-

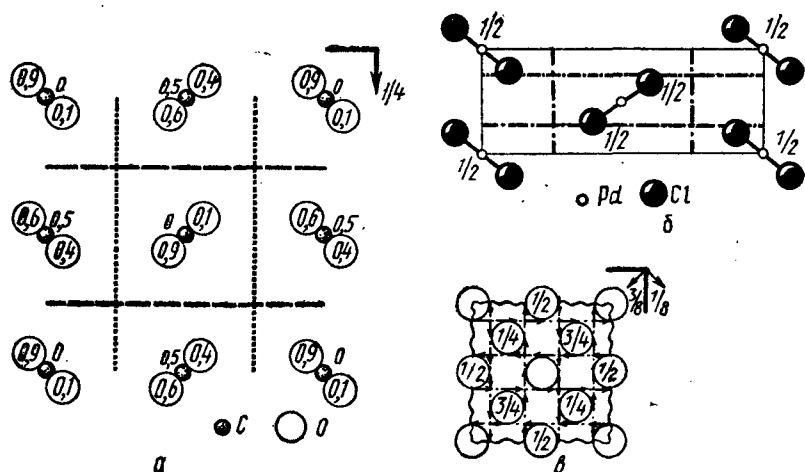


Рис. 32. Плоскости скользящего отражения в кристаллических структурах: а — плоскости a , b , c в структуре углекислоты, б — плоскости d в структуре PdCl_2 ; в — плоскости e в структуре алмаза



Рис. 33. Поворотные и винтовые оси симметрии

ния s , получим $\vec{t} = \frac{\vec{T}}{n}, \frac{2\vec{T}}{n}, \dots, \frac{n-1}{n} \vec{T}, \frac{n}{n} \vec{T}$ (рис. 33). Таким образом, общее число осей данного порядка (винтовые плюс поворотная) равно порядку оси. Так, для $n=6$ имеем оси со скольже-

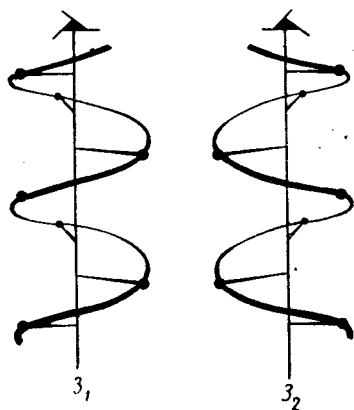


Рис. 34. Энантиморфные оси

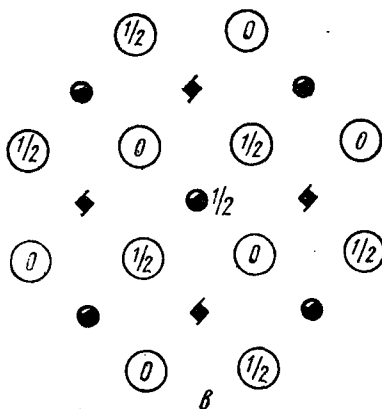
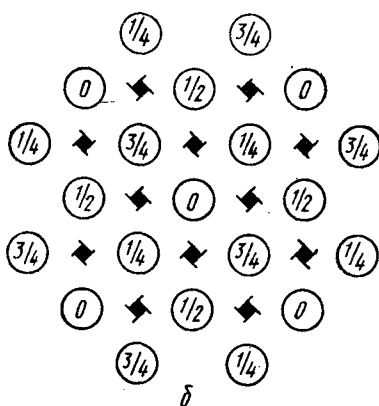
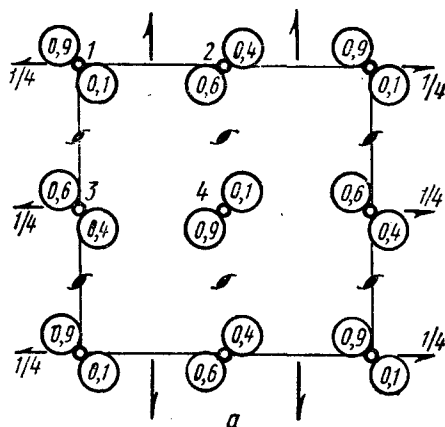


Рис. 35. а — оси $(2_1)_x$ связывают молекулы 1—4, $(2_1)_y$ — молекулы 1—2 и $(2_1)_z$ — молекулы 1—3 в структуре углекислоты; б — оси 4_1 и 4_3 в структуре алмаза; в — оси 4_2 в структуре рутила

нием, равным $\frac{1}{6}, \frac{2}{6}, \frac{3}{6}, \frac{4}{6}, \frac{5}{6}$ и $\frac{6}{6}$; их обозначают соответственно $6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$ и $6_6=6$.

Пары осей n_{s_1} и n_{s_2} при $s_1+s_2=n$, т. е. 6_1 и $6_5, 6_2$ и $6_4, 4_1$ и 4_3 , а также 3_1 и 3_2 называются энантиморфными, так как при одинаковой величине скольжения они различаются лишь направлением вращения (рис. 34). Удобны поэтому также обозначения $6_5=6_{-1}$,

$6_4=6_{-2}$, $4_3=4_{-1}$, $3_2=3_{-1}$. Ось с меньшим индексом (6_1 , 6_2 , 4_1 и 3_1) обычно считают правой, с большим (6_3 , 6_4 , 4_3 и 3_2) — левой. Энантиоморфные оси 6_1 и 6_{-1} , 4_1 и 4_{-1} , 3_1 и 3_{-1} и, разумеется, нейтральную 2_1 называют однозаходными ($s=\pm 1$), энантиоморфные 6_2 и 6_{-2} и нейтральную 4_2 — двузаходными ($s=\pm 2$) и, наконец, нейтральную 6_3 — трехзаходной ($s=3$).

Проследить действие винтовых осей 2-го порядка легко на структуре углекислоты (рис. 35, а), 4-го порядка — на структуре алмаза (рис. 35, б) и рутила (рис. 35, в). Нейтральная ось 6-го порядка (6_3) отчетливо видна на полиэдрической модели структуры пирротина (см. рис. 104, б) и вюрцита (см. рис. 108, б).

§ 5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕМЕНТОВ СИММЕТРИИ

Считая правила взаимодействия элементов симметрии конечных фигур известными¹, остановимся на сочетаниях элементов симметрии кристаллических структур.

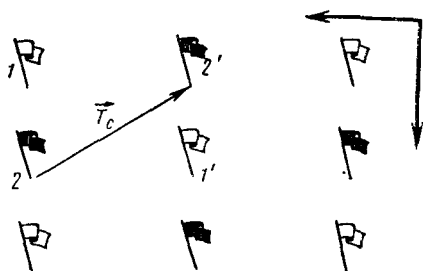


Рис. 36. В базоцентрированной решетке трансляционный вектор $\vec{T}_c$, параллельный горизонтальной плоскости a , превращает ее в плоскость b , совпадающую с a . Отражение фиг. 1 в горизонтальной плоскости a дает фиг. 2. Трансляционно идентичная ей фиг. 2' связана с исходной фиг. 1 плоскостью b , совпадающей с плоскостью a

Особенность микросимметрии заключается в том, что решетка как элемент симметрии (фактически, трансляционные векторы решетки $\vec{T}$) взаимодействует с осями и плоскостями всех типов, порождая новые, сходственные им элементы симметрии; помимо этого в элементах симметрии, возникающих в результате умножения различных симметрических операций, участвуют трансляционные компоненты ($\vec{t}$) порождающих элементов симметрии. При исследовании таких взаимодействий трансляционные векторы ($\vec{T}$ и $\vec{t}$) удобно раскладывать на две составляющие, причем если одну из них направить вдоль того элемента симметрии, взаимодействие которого с поступанием рассматривается ($\vec{t}_{\parallel}$), то другая окажется перпендикулярной к нему ($\vec{t}_{\perp}$). Составляющая $\vec{t}_{\parallel}$, вливаясь в эле-

¹ См., например, книгу тех же авторов «Геометрическая кристаллография». Изд-во МГУ, 1973.

мент симметрии, создает новый, сходственный элемент, на который далее воздействует компонента $\vec{t}_\perp$.

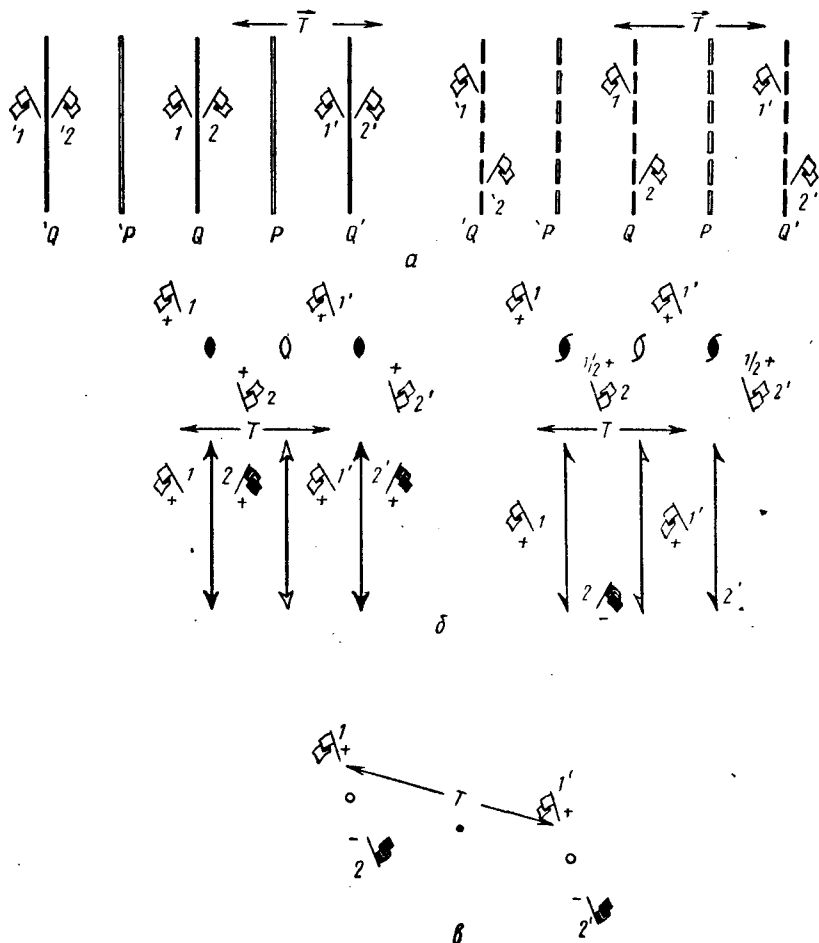


Рис. 37. Взаимодействие элементов симметрии 2-го порядка (центра инверсии, осей 2-го порядка и плоскостей симметрии) с трансляционным вектором $\vec{T}$ ($\vec{T}$ перпендикулярен к осям и плоскостям симметрии). Действие заданного элемента симметрии на исходную фиг. 1 даст фиг. 2. Трансляционно идентичная ей фиг. 2' окажется связанной с исходной (1) новым

элементом симметрии, тождественным заданному и сдвинутым на $\frac{\vec{T}}{2}$:

а — плоскости зеркального и скользящего отражения; б — поворотные и винтовые оси 2-го порядка; в — центр инверсии

Используя модельный способ доказательства, остановимся на конкретных примерах.

I. Возникновение новых элементов симметрии в результате взаимодействия осей и плоскостей симметрии с трансляционными векторами решетки ($\vec{T}$):

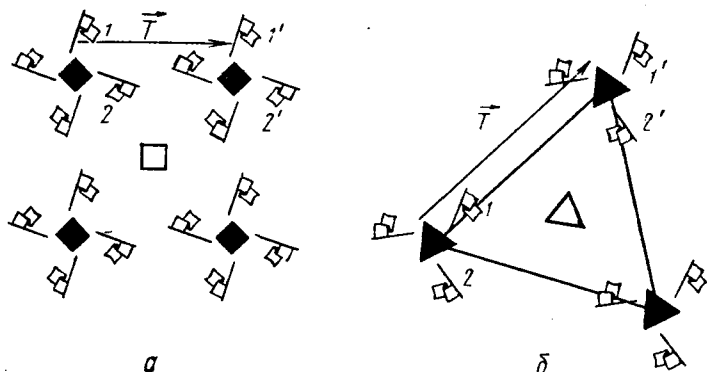


Рис. 38. Сочетание поворота вокруг оси n -го порядка с трансляционным вектором $\vec{T}$ приводит к возникновению новой оси того же порядка, расположенной в центре n -угольника со стороной $\vec{T}_\perp$. Фиг 1 и 2 связаны исходной (вершинной) осью, а 1 с 2', трансляционно идентичной 2, — новой (центральной) осью того же порядка: а— $n=4$, б— $n=3$

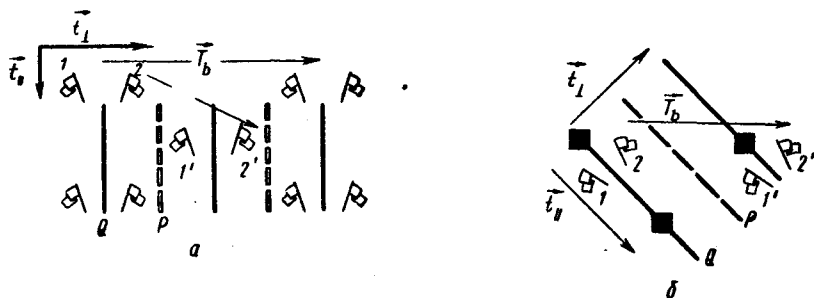


Рис. 39. Трансляционный вектор ($\vec{T}$) косо расположен к элементу симметрии, с которым он взаимодействует: $\vec{T} = \vec{t}_\parallel + \vec{t}_\perp$. Компонента $\vec{t}_\parallel$, влияясь в исходный элемент симметрии, создает новый сходственный элемент симметрии [(из плоскости Q (m) — плоскость P (a, b)], который (под действием $\vec{t}_\perp$) окажется смещенным на $\frac{\vec{t}_\perp}{2}$. То же справедливо для $c \rightarrow n$ и $2 \rightarrow 2_1$. Фиг. 1 и 2 связаны исходным элементом симметрии, 1 с 2', трансляционно идентичной 2, — порожденным сходственным

а) $\vec{t}_\parallel = \vec{T}$, тогда $\vec{t}_\perp = 0$. Из рис. 36 видно, что возникает элемент симметрии, сходственный заданному и совпадающий с ним;

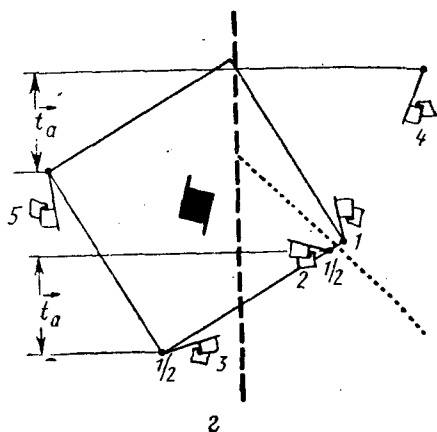
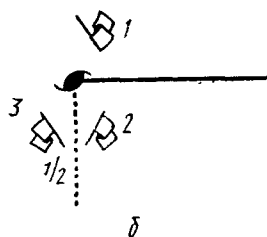
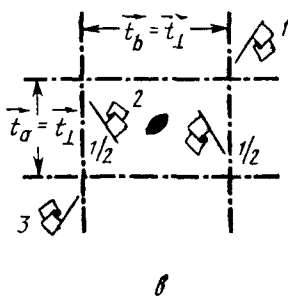
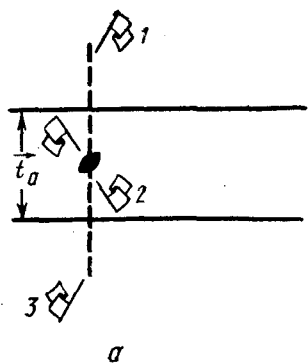


Рис. 40. Примеры участия трансляционной компоненты элементов симметрии в образовании новых элементов: а — поворотная ось 2-го порядка, возникшая в результате взаимодействия плоскостей m и a , смещена на $\frac{\vec{t}_a}{2} = \frac{\vec{T}_a}{4}$ ($\vec{t}_{\parallel} = 0$, $\vec{t}_{\perp} = \vec{t}_a$); б — винтовая ось 2_1 возникла в результате пересечения плоскостей m и c ($\vec{t}_{\parallel} = \vec{t}_c, \vec{t}_{\perp} = 0$); в — поворотная ось 2-го порядка, возникшая в результате взаимодействия двух плоскостей n , смещена на $\frac{\vec{t}_a + \vec{t}_b}{2} = \frac{\vec{T}_a + \vec{T}_b}{4}$ ($\vec{t}_{n'} = \vec{t}_a \times \vec{t}_c$, $\vec{t}_{n''} = \vec{t}_b \times \vec{t}_c$, следовательно, $\vec{t}_{\parallel} = 2\vec{t}_c = \vec{T}_c$, а $\vec{t}_{\perp} = \vec{t}_a + \vec{t}_b = \frac{\vec{T}_a + \vec{T}_b}{2}$); г — винтовая ось 4_2 , возникшая в результате пересечения плоскостей $a (= b)$ и c , смещена в центр квадрата со стороной, равной $\vec{t}_a$ ($\vec{t}_{\parallel} = \vec{t}_c = \frac{\vec{T}_c}{2}$, — превращает 4 в 4_2 ; $\vec{t}_{\perp} = \vec{t}_a$)

б) $\vec{t}_{\parallel} = 0$, тогда $\vec{t}_{\perp} = \vec{T}$. Производный элемент симметрии идентичен исходному, но не совпадает с ним. Для разных элементов симметрии величина и направление смещения различны (рис. 37 и 38).

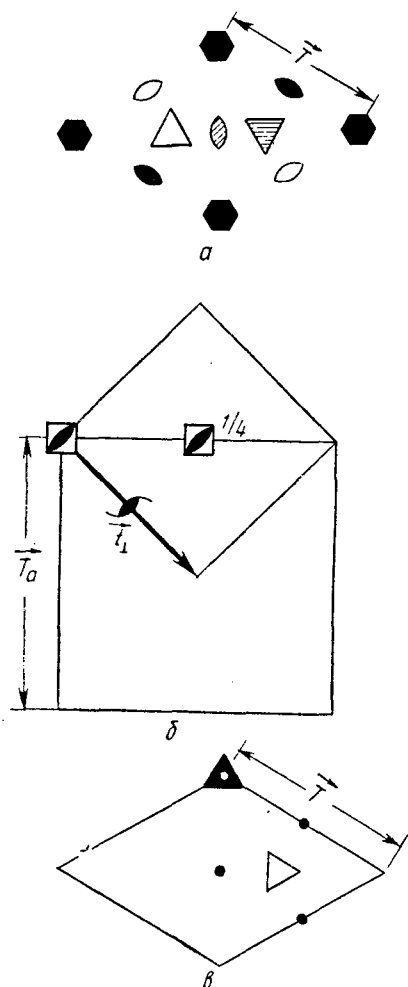


Рис. 41. Расположение элементов симметрии в ячейках кристаллических структур — результат взаимодействия «составных» элементов симметрии с трансляционным вектором решетки

$\vec{T}$: а — с вектором $\vec{T}$ взаимодействует ось 6 и включенные в нее оси 2 и 3;

б — с вектором $\vec{T}_I$ взаимодействует ось $\bar{4}$ и включенная в нее ось 2

$$(\vec{T}_I = \vec{t}_c \times \vec{t}_c, \vec{t}_c = \vec{t}_{\parallel}, \vec{t}_c = \vec{t}_{\perp});$$

1) $\vec{t}_{\parallel}$ «вольется» в $\bar{4}$, создав новую ось $\bar{4}$ с особой точкой, сдвинутой на $\frac{\vec{t}_{\parallel}}{2} = \frac{\vec{T}_c}{4}$; $\vec{t}_{\perp}$ переместит эту ось $\bar{4}$

в центр квадрата со стороной $|\vec{t}_{\perp}| = |\vec{t}_c|$; 2) $\vec{t}_{\parallel}$ создаст из оси 2 ось

2₁, передвигаемую вектором $\vec{t}_{\perp}$ на

$$\frac{\vec{t}_{\perp}}{2} = \frac{\vec{T}_c}{2}; \text{ в — с вектором } \vec{T}$$

взаимодействует ось $\bar{3} = 3 \times \bar{1}$

в) $\vec{t}_{\parallel} \neq 0$, тогда $\vec{t}_{\perp} \neq 0$. Из рис. 39 явствует, что появляется сходственный элемент симметрии, не совпадающий с заданным.

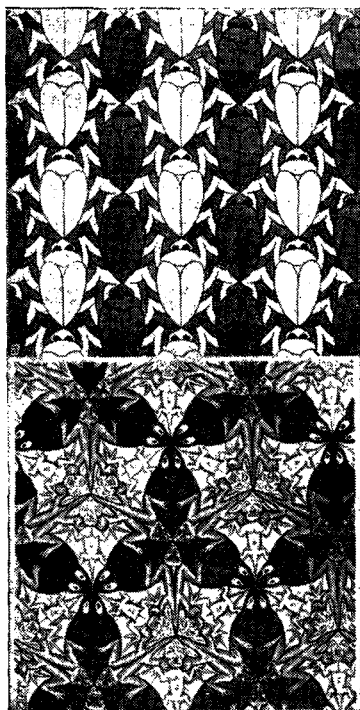
II. Возникновение новых элементов симметрии при участии трансляционных компонент $\vec{t}$ порождающих элементов симметрии.

Вид порожденных элементов симметрии и их расположение относительно исходных элементов показаны на рисунках:

- а) $\vec{t}_{\parallel} = 0$, тогда $\vec{t}_{\perp} = \vec{t}$ (рис. 40, а);
- б) $\vec{t}_{\parallel} = \vec{t}$, тогда $\vec{t}_{\perp} = 0$ (рис. 40, б);
- в) $\vec{t}_{\parallel} \neq 0$, тогда $\vec{t}_{\perp} \neq 0$ (рис. 40, в, г).

Рис. 42. Рождение новых элементов симметрии: а — в бесконечном двумерном узоре периодичность зеркальных плоскостей симметрии равна $\frac{\vec{T}}{2}$

($\vec{t}_{\parallel} = 0, \vec{t}_{\perp} = \vec{T}$); б — в бесконечном двумерном узоре гексагональной симметрии отчетливо видны три разные системы осей 3-го порядка (результат взаимодействия оси 3 с вектором решетки $\vec{T}$)



Рассмотренные примеры взаимодействия осей и плоскостей симметрии с трансляционными векторами ($\vec{T}$ и $\vec{t}$) позволяют сделать некоторые общие выводы:

Если $\vec{t}_{\perp} \neq 0$, то новые элементы симметрии не совпадают с исходными, а смещаются относительно них в параллельном положении, причем

- а) плоскости симметрии и центр инверсии смещаются в направлении $\vec{t}_{\perp}$ на $\frac{|\vec{t}_{\perp}|}{2}$;

б) оси симметрии всех порядков (поворотные и винтовые) перемещаются на $\frac{\vec{T}_{\perp}}{2 \sin \frac{\alpha}{2}}$ в направлении, образующем с $\vec{T}_{\perp}$ угол, рав-

ный $90^\circ - \alpha$, где α — элементарный угол поворота оси;

в) если оси разных порядков и типов сливаются в одной оси (например, ось 6 включает оси 2 и 3, ось 4 совпадает с осью 2, в оси 4 также заключена ось 2, а в оси 4_1 — ось 2_1 и т. п.), то каждый элемент такой «составной» оси взаимодействует с трансляционным вектором ($\vec{T}_{\perp}$ или $\vec{t}_{\perp}$) независимо и по собственным правилам (рис. 41, а);

г) сложные оси, преобразование которых представлено мнимыми операциями (например, $\bar{4}$, $\bar{8}$, $\bar{12}$, ...), перемещаются по тем же правилам, что поворотные и винтовые оси, однако под действием $\vec{T}_{\parallel}$ особые точки этих осей сдвигаются вдоль оси, как центры инверсии (рис. 41, б);

д) если действие сложной оси может быть заменено операциями реальных простых элементов симметрии (например, $\bar{3} = 3 \times \bar{1}$, $\bar{5} = 5 \times \bar{1}$, $\bar{6} = 3 \times m$...), то каждый из этих «заместителей» перемещается независимо по вышеприведенным правилам (рис. 41, в).

Рождение новых элементов симметрии под действием $\vec{T}$ хорошо иллюстрируют рисунки из альбома Эшера (рис. 42).

ТРАНСЛЯЦИОННЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ (ОДНОМЕРНЫЕ, ДВУМЕРНЫЕ И ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ)

§ 1. ОДНОМЕРНЫЕ И ДВУМЕРНЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ (ГРУППЫ СИММЕТРИИ БОРДЮРОВ И ОБОЕВ)

При выводе групп симметрии бордюров прежде всего перебираем комбинации тех элементов симметрии, которые сочетаются с одномерной решеткой — узловым рядом. Для обозначения групп используют международные символы, на трех позициях которых записываются особые направления, 1-ю позицию связывают с осью X , лежащей в плоскости бордюра перпендикулярно к нему, 2-ю — с осью Y , совпадающей с трансляционным рядом, 3-ю — с осью Z , перпендикулярной к плоскости бордюра.

Допустимые одномерной решеткой элементы симметрии не должны нарушать единственность узлового ряда и односторонности образующегося бордюра. В связи с этим в комбинировании будут участвовать лишь двойные оси в 3-й позиции и плоскости симметрии в 1-й и во 2-й позициях¹. Добавив к комбинациям этих макроэлементов симметрии трансляционную компоненту, получаем 5 групп одномерной симметрии: $p1$, $p112$, $pm11$, $p1m1$ и $Pmm2$. Однако в бордюрах как в бесконечных закономерных системах помимо закрытых элементов симметрии также возможны открытые, причем единственно допустимым трансляционным элементом симметрии в данном случае окажется плоскость скользящего отражения в 1-й позиции, т. е. плоскость b (плоскость скольжения во 2-й позиции, как и ось 2_1 , нарушает одномерность мотива). С учетом плоскостей b получим еще две группы: $pb11$ и $pbm2$.

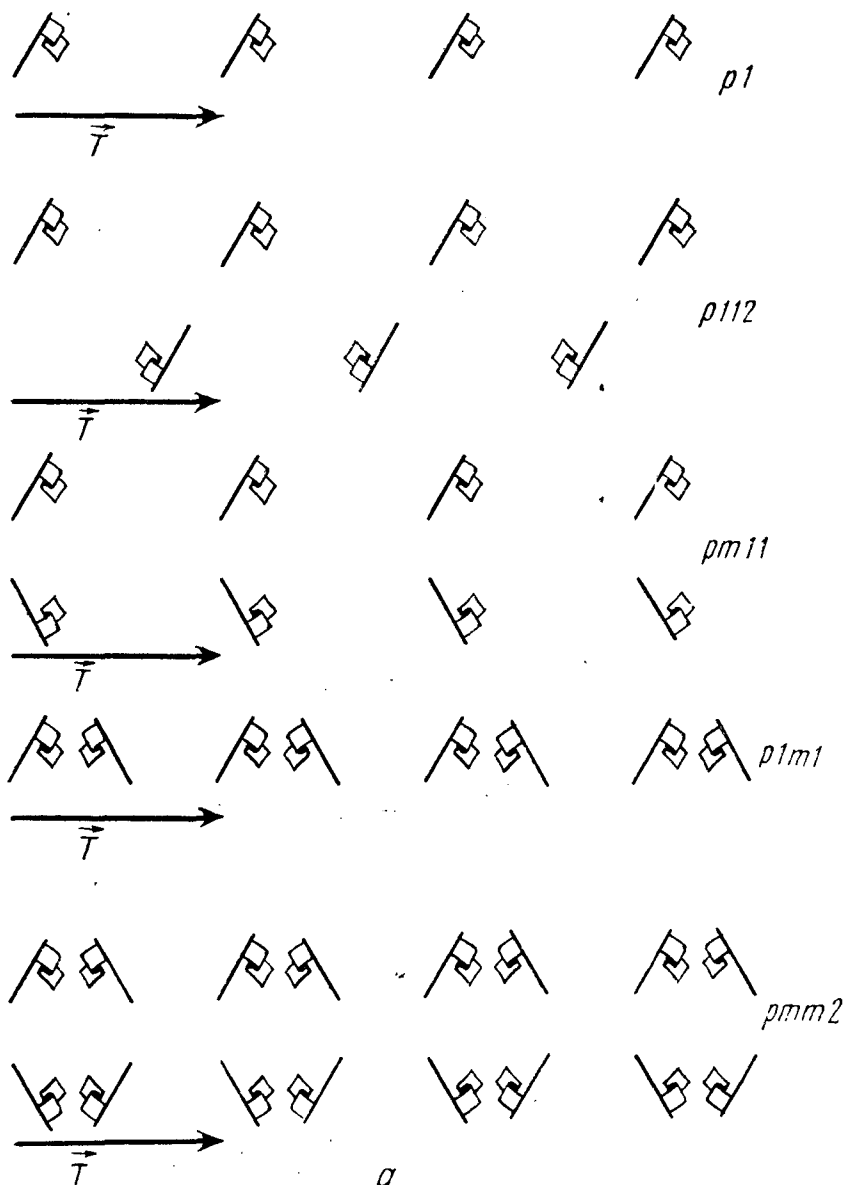
Одномерные группы симметрии, полностью сохранившие как осевой, так и плоскостной комплекс своей точечной группы, называют симморфными ($p1$, $p112$, $pm11$, $p1m1$ и $pmm2$), остальные ($pb11$ и $pbm2$) — несимморфными.

Если лишить полученные одномерные группы всех трансляционных компонент ($\vec{T}$ и $\vec{t}$), придем к конечным группам, а именно к тем четырем плоским точечным группам, которые совместимы

¹ См сноску на стр. 13.

с одномерной решеткой — 1, 2, m и $mm2$. Обратно, семь одномерных групп можно получить, взяв за основу эти четыре точечные группы.

Изображенные на рис. 43 бордюры могут служить хорошей иллюстрацией к правилам взаимодействия элементов симметрии



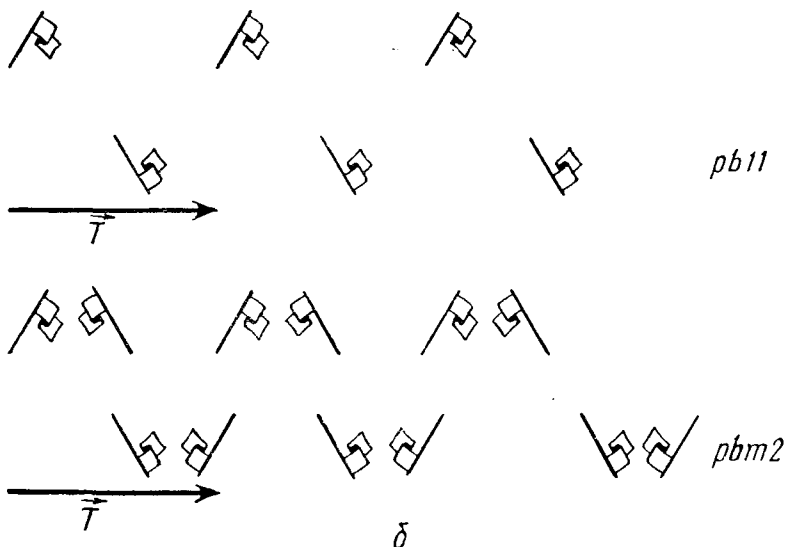


Рис. 43. Семь групп симметрии бордюров:
а — симморфные группы, б — несимморфные группы

(гл. I). Так, очевидна периодичность разных плоскостей и разных осей 2-го порядка; хорошо видно смещение оси 2-го порядка под действием трансляционной компоненты порождающей плоскости b ($\vec{t}_b = \vec{t}_\perp$).

Двумерные группы симметрии можно, как и одномерные, получить, перебрав все сочетания допустимых открытых и закрытых элементов симметрии, добавив затем к каждому такому сочетанию трансляционные компоненты соответствующих плоских сеток. Однако сравнительное обилие возможных здесь элементов симметрии и плоских сеток сделает такой вывод слишком громоздким, поэтому проще исходить из 10 плоских точечных групп (см. стр. 16). «Помножив» каждую из групп на сочетающиеся с ней плоские решетки и учитывая возможную ориентацию элементов симметрии точечных групп относительно трансляционных векторов решетки, получим 13 групп: $p1$, $p112$, $pm11$ и $cm11$; $ptm2$ и $ctm2$; $p3$, $p4$, $p6$, $p3m1$ и $p31m$, $p4mm$, $p6mm$ (рис. 44, а).

Полученные 13 групп, как очевидно из предыдущего, все симморфные. Возможность для элементов симметрии, в данном случае только для плоскостей, включать в себя трансляционные компоненты добавляет еще четыре несимморфные группы: $pb11$, $pbm2$, $pba2$ и $p4bm$ (рис. 44, б).

Взаимодействие элементов симметрии (см. рис. 36) исключает другие плоские группы; так, $ctm2 = ct(b)m(a)2$, $p3m1 = p3m(b)1$, $p31m = p31m(b)$, $p4mm = p4mm(b)$.

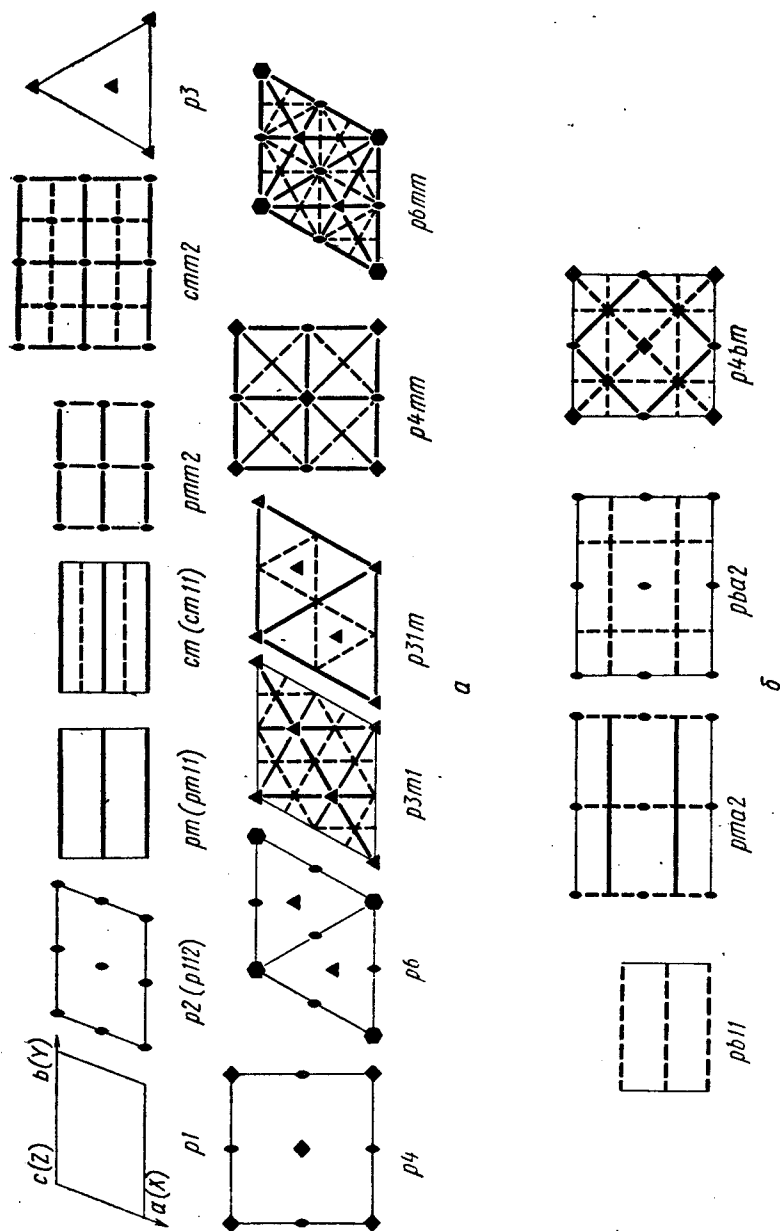


Рис. 44. Двумерные группы симметрии: а — симметричные группы; б — несимметричные группы

§ 2. ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ, ИЛИ ФЕДОРОВСКИЕ, ГРУППЫ СИММЕТРИИ

Совокупность всех операций симметрии кристаллической структуры называется пространственной группой симметрии. Вывод 230 пространственных групп симметрии был закончен к 1890 г. русским кристаллографом Евграфом Степановичем Федоровым и к 1891 г. немецким геометром Артуром Шенфлисом. К окончательным результатам первым пришел Федоров, поэтому пространственные группы часто называют федоровскими.

Если по своей внешней симметрии (макросимметрии) каждое кристаллическое вещество относится к одному из 32 классов, к одной из 32 точечных групп, то симметрия его кристаллической структуры (микросимметрия) отвечает одной из 230 пространственных групп.

При выводе пространственных групп, как и в случае двумерных групп, наиболее удобно исходить из 32 точечных групп симметрии, т. е. точечных групп, сочетающихся с трехмерными решетками. Добавив к каждой из 32 точечных групп все допустимые ею трансляционные подгруппы (решетки Бравэ), придем к пространственным группам, в которых целиком сохранился как осевой, так и плоскостной комплекс точечных групп, т. е. к симморфным группам. Из точечной группы mmm , например, получим $Pmmm$, $Cmmm$, $Immm$ и $Fmmm$. В числе 230 таких групп будет 73. Поскольку симморфные группы, нужно иметь в виду, что различие в расположении элементов симметрии относительно трансляционных векторов решетки может привести к разным группам, т. е. $P\bar{4}m2 \neq P\bar{4}2m$ или $Cmm2 \neq C2mm$. Для получения несимморфных групп надо в каждой симморфной последовательно заменить все порождающие макроэлементы симметрии на их микроэквиваленты, тогда, например, из $Pmmm$ получим $Pmta$, $Pbat$, $Pbca$, ...; из $Cmmm$ — $Cmta$, $Ctca$, $Ccca$ и т. д. Несимморфные группы Федоров подразделил на 54 гемисимморфные и 103 асимморфные. В первых полностью сохранился осевой комплекс их точечных групп, (например, $Pban = P \frac{2}{b} \frac{2}{a} \frac{2}{n}$, $Pccm = P \frac{2}{c} \frac{2}{c} \frac{2}{m}$), во вторых — ни осевой, ни плоскостной комплекс точечных групп полностью не сохраняется (например, $Pbca = P \frac{2_1}{b} \frac{2_1}{c} \frac{2_1}{a}$, $Pnma = P \frac{2_1}{n} \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{a}$, $Pccn = P \frac{2_1}{c} \frac{2_1}{c} \frac{2}{n}$, $Pmna = P \frac{2}{m} \frac{2}{n} \frac{2_1}{a}$).

Обратная задача — переход от пространственной группы к ее точечной — значительно проще. Заменяя все плоскости скользящего отражения плоскостными зеркальными и все винтовые оси — поворотными соответствующего порядка (отбросив $\vec{t}$), переносим все элементы параллельно самим себе до их пересечения в одной

точке (отбросим $\bar{T}$). Например, $Pban, Cmca, Imma, Fddd \rightarrow mmm$. Если в пространственной группе параллельно одному направлению проходят оси различных порядков, то в точечной записывается старшая из них.

Конкретные примеры вывода пространственных групп симметрии, подчиненных некоторым точечным, приводятся ниже.

Метод вывода, которого будем в основном придерживаться, — комбинаторный, предложен Н. В. Беловым в его работе «Классный метод вывода пространственных групп симметрии» («Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР», вып. 6, 1951).

§ 3. ВЫВОД ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ГРУПП, ПОДЧИНЕННЫХ ТОЧЕЧНОЙ ГРУППЕ $mm2 (C_{2v})$ ¹

«Помножив» точечную группу $mm2$ на четыре решетки Браве ромбической сингонии, т. е. добавив к группе $mm2$ возможные для ромбической сингонии трансляционные подгруппы, получим группы, называемые симморфными. При этом надо иметь в виду, что в базоцентрированной решетке единственная поворотная ось 2-го порядка может оказаться либо перпендикулярной центрированной паре граней ($Cmm2$), либо параллельной ей ($C2mm$ или $Cm2m$). Таким образом, число симморфных групп на единицу больше числа решеток Браве в ромбической сингонии: $Pmm2, Imm2, Fmm2, Cmm2$ и $C2mm (= Cm2m)$. Чтобы последнюю группу представить в стандартной для класса C_{2v} установке, повернем ячейку вокруг горизонтальной оси на 90° . Тогда группа $C2mm$ изобразится (рис. 45) символом $Amm2 (= Bmm2)$ ².

Несимморфные группы целесообразно выводить для каждого типа решетки Браве в отдельности, при этом за порождающие элементы удобно принимать плоскости симметрии, считая ось порожденной.

Пространственные группы с примитивной решеткой Браве. При P -решетке плоскости скользящего отражения могут иметь либо вертикальное скольжение (плоскость c), либо горизонтальное (плоскости a и b), либо, наконец, смешанное (плоскость n). За-

¹ Н. В. Белов назвал группу (класс) $mm2$ классом подковы, подчеркивая этим неравноценность двух зеркальных плоскостей: одна лишь разрезает подкову на две тонкие подковы, тогда как другая ломает ее.

² Международные символы, отражая ориентировку особых направлений относительно координатных осей (установку), могут видоизменяться с преобразованием координатной системы ($C2mm \rightarrow Amm2$), поэтому наряду с рациональными международными символами необходимо указывать символ Шенфлиса, не привязанный к координатной системе — $C2mm = Amm2 = C_{2v}^{16}$. Верхний индекс символа Шенфлиса отражает лишь ту последовательность, в которой Шенфлис выводил эти группы (см., например, стр. 71).

меняя лишь одну из зеркальных плоскостей возможной плоскостью скольжения, получим три группы:

$$Pmm2 \rightarrow Pmc \dots = Pcm \dots, Pma \dots = Pbm \dots \text{ и } Pmi \dots = Pni \dots$$

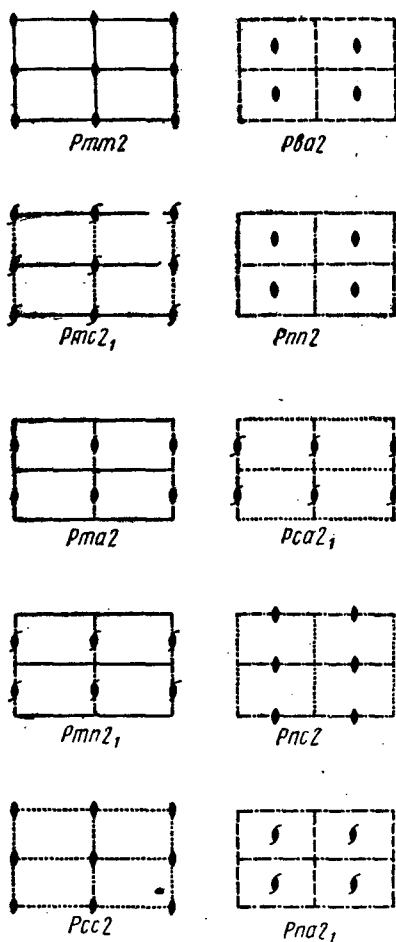


Рис. 46. К построению графиков пространственных групп класса $mm2$ с P -решеткой Бравэ

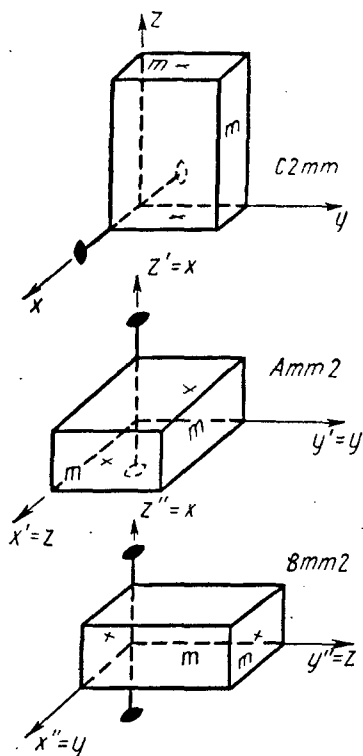


Рис. 45. Переход от аспекта $C2mm$ к стандартному для групп C_{2v} аспекту $Amm2$ ($=Bmm2$). Крестиком отмечена центрированная грань

Замена обеих плоскостей даст три группы с одинаковыми плоскостями — $Psc \dots$, $Pba \dots$ и $Pnn \dots$ — и три группы с плоскостями разного типа — $Pca \dots = Pbc \dots$, $Pnc \dots = Pcn \dots$ и $Pna \dots = Pbn \dots$

Таким образом, при P -решетке к одной симморфной группе добавится 9 несимморфных.

Чтобы начертить графики этих групп (на рис. 46 изображаем одну элементарную ячейку в стандартной проекции), зададим трансляционные векторы вдоль лежащих в плоскости чертежа осей X и Y ($\vec{T}_a$ и $\vec{T}_b$). Периодичность одинаковых плоскостей симметрии в перпендикулярном к ним направлении равна $\frac{\vec{T}_1}{2}$ (рис. 37).

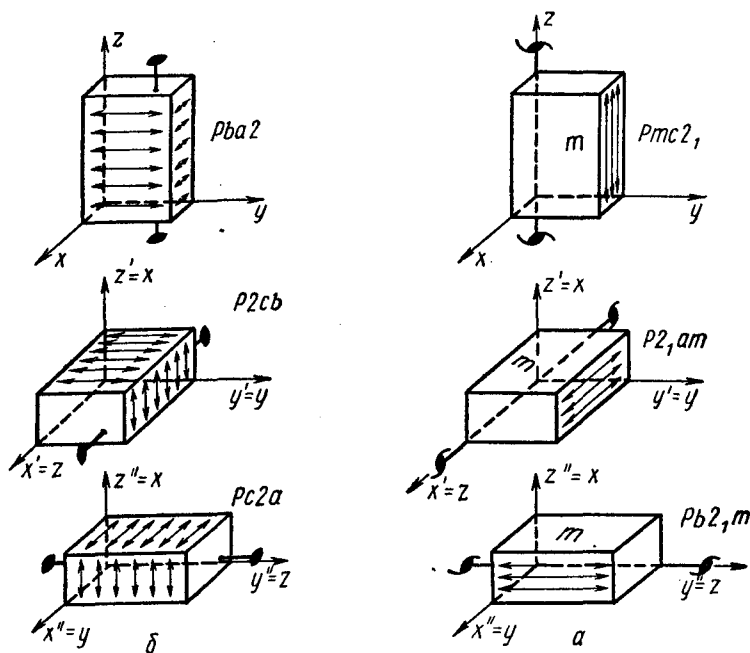


Рис. 47. Различные аспекты (установки) пространственных групп C_{2v}^2 (а) и C_{2v}^8 (б). Направления скольжения плоскостей a , b и c отмечены стрелками

Кроме порождающих элементов симметрии — плоскостей — на графике должны быть изображены также и оси 2-го порядка, порожденные плоскостями. Выяснив характер оси, сможем записать полные символы выведенных групп.

Ось будет поворотной (а группы, следовательно, гемисимморфными), если порождающие плоскости либо не содержат вертикальной компоненты скольжения ($Pma...=Pma2$, $Pba...=Pba2$), либо если такую компоненту имеет каждая из плоскостей ($Psc...=Psc2$, $Pnn=Pnn2$, $Pnc...=Pnc2$). Если же в порожденную ось вливается

скольжение лишь одной из плоскостей, то ось становится винтовой ($Pmc... = Pmc2_1$, $Pmn... = Pmn2_1$, $Pca... = Pca2_1$, $Pna... = Pna2_1$); четыре последние группы как не сохранившие ни осевого, ни плоскостного комплекса точечной группы являются асимморфными. Вертикальные компоненты скольжения порождающих плоскостей определяют характер вертикальной оси 2-го порядка (2 или 2_1), позицию же ее диктует горизонтальная компонента скольжения этих плоскостей. Как очевидно из предыдущего, каждая горизонтальная компонента ($\vec{t}_\perp$) определяет сдвиг оси 2-го порядка с линии пересечения плоскостей на $\frac{\vec{t}_\perp}{2}$.

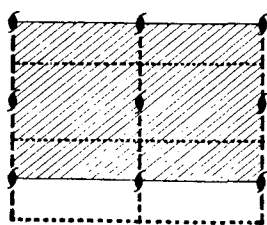
В каждом случае характер и позицию порожденной оси симметрии можно также получить непосредственно на графике, размножая асимметричную фигурку порождающими плоскостями симметрии.

При другой установке символ групп этого класса изменится; так, если ось 2-го порядка совместить не с осью Z , а с осью X или Y , получим $Pmc2_1 = P2_1am = Pb2_1m$ (рис. 47, а), $Pba2 = P2cb = Pc2a$ (рис. 47, б). По Шенфлису $Pmc\ 2_1 = C_{2v}^2$, $Pba\ 2 = C_{2v}^8$.

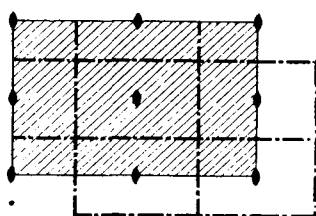
При конкретном описании кристаллической структуры в рамках некоторой федоровской группы желательно всегда опираться на одно и то же начало координат. По стандарту Интернациональных таблиц следует, что начало координат выбирают в самой «симметричной» точке¹, при этом она должна быть максимально жестко фиксирована элементами макросимметрии, т. е. обладать, как обычно говорят, «минимальным числом степеней свободы», — в этом смысле особая точка будет предпочтительнее, чем поворотная ось, последнюю предпочтут плоскости и т. д. (см. также стр. 112). В соответствии с этими правилами начало координат надо перенести в следующих шести группах: $Pma2$, $Pba2$, $Pnn2$, $Pnc2$, $Pna2_1$, $Pca2_1$ (рис. 48). Так как в группах класса $mm2$ отсутствуют особые точки, «лучшими» позициями для начала координат будут точки на оси 2, совпадающей с линией пересечения двух зеркальных плоскостей (величина симметрии комплекса $mm2$, т. е. порядок этой группы — 4), но такие позиции существуют только в симморфной группе $Pmm2$, поэтому далее довольствуемся величиной симметрии 2, причем точка на оси 2 (одна степень свободы) в этом случае предпочтительней плоскости m (две степени свободы). При отсутствии оси 2 начало приходится выбирать на плоско-

¹ Количественной мерой симметричности какого-нибудь комплекса элементов макросимметрии служит так называемая величина симметрии; она определяется числом точек, на которые окажется расщепленной точка, сдвинутая с этого комплекса в «чистое поле» (см. также стр. 113). У комплекса $mm2$, например, величина симметрии 4, у mmm —8, у m —2.

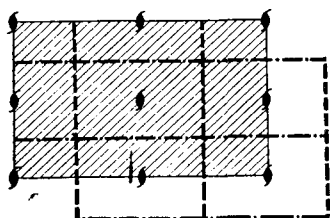
сти m (например, в группе $Pmn2_1$), причем если это возможно, то все же на пересечении ее с винтовой осью, хотя такое положение не делает величину симметрии выше двух и не уменьшает числа



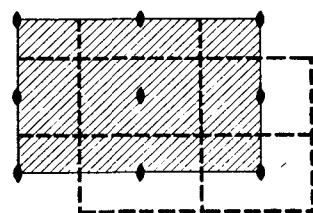
$Pca2_1$



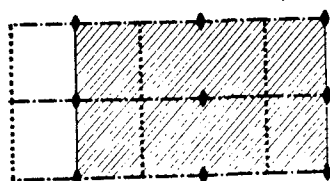
$Pnn2$



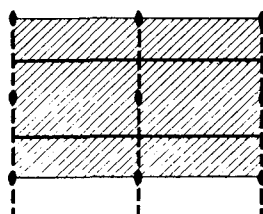
$Pna2_1$



$Pba2$



$Pnc2$



$Pma2$

Рис. 48. Переход к новому началу координат в группах класса $mm2$ с P -решеткой Браве

степеней свободы (группа $Pmc2_1$). При отсутствии позиций с величиной симметрии >1 начало выбирают на осях 2_1 (группы $Pca2_1$ и $Pna2_1$).

Пространственные группы с базоцентрированной решеткой. Чтобы выяснить, какие несимморфные группы добавятся к симморфным $Cmm2$ и $Atm2$, вспомним, как взаимодействует дополнительный трансляционный вектор решетки ($\vec{T}_C$ и $\vec{T}_A$) с элементами симметрии.

В C -ячейке $\vec{T}_C = \vec{t}_a \times \vec{t}_b$. Для плоскости 1-й позиции $\vec{t}_b = \vec{t}_{\parallel}$, а $\vec{t}_a = \vec{t}_{\perp}$. Влившись в исходную плоскость, $t_{\parallel}$ создаст новую плоскость: b из $m(m \times \vec{t}_b = b)$ и n из $c(c \times \vec{t}_b = n)$ и обратно — m из b и c из n . Вторая компонента дополнительной трансляции ($\vec{t}_{\perp}$) передвинет эту «новую» плоскость на $\frac{\vec{t}_a}{2} = \frac{\vec{T}_a}{4}$. Все сказанное справедливо и для плоскостей 2-й позиции.

Дополнительная трансляция приведет также и к чередованию осей 2-го порядка, причем, поскольку в данном случае $\vec{T}_C$ перпендикулярна к осям ($\vec{t}_{\parallel} = 0$), чередующиеся оси будут одноименными.

Итак, при C -решетке вертикальные зеркальные плоскости неизбежно сопровождаются плоскостями с горизонтальным скольжением, а плоскости c — клиноплоскостями n . Иными словами, независимыми окажутся уже не четыре порождающие плоскости, как при P -решетке, а лишь две. Отсюда очевидны три группы:

$$Cmm2 = Cma2 = Cba2,$$

$$Ccc2 = Cnc2 = Cnn2,$$

$$Cmc2_1 = Cmn2_1 = Cca2_1 = Cna2_1;$$

или в записи развернутыми символами:

$$Cm(b)m(a)2(2),$$

$$Cc(n)c(n)2(2),$$

$$Cm(b)c(n)2_1(2_1).$$

Нетрудно заметить, что в группах $Cmm2$ и $Ccc2$ сольются по три примитивные группы, а в $Cmc2_1$ — четыре, т. е. в первые две группы входят подгруппами по три примитивные группы того же класса, а в последний — четыре.

При A -ячейке вектор $\vec{T}_A = \vec{t}_b \times \vec{t}_c$ по-разному ориентирован к порождающим плоскостям, что несколько усложняет рассуждения. Так, располагаясь в самой плоскости 1-й позиции, этот вектор приводит к тому, что одна и та же плоскость симметрии выполняет одновременно две функции: работая как плоскость зеркальная, она действует и как клиноплоскость n (записываем $m \equiv n$); таким же образом $b \equiv c$. Иными словами

$$m \times \vec{T}_A = n \text{ и, обратно, } n \times \vec{T}_A = m; b \times \vec{T}_A = c \text{ и } c \times \vec{T}_A = b.$$

Для плоскостей 2-й позиции, как и в случае C -ячейки, имеем обычное чередование различных плоскостей, а именно $m(c)$ и $a(n)$. Действительно, $m \times (\vec{t}_{\parallel} = \vec{t}_c) = c$ и $a \times (\vec{t}_{\parallel} = \vec{t}_c) = n$, причем эти «новые» плоскости будут параллельны исходным, но сдвинуты на $\frac{\vec{t}_{\perp}}{2} = \frac{\vec{t}_b}{2} = \frac{\vec{T}_b}{4}$.

Различие в поведении плоскостей 1-й и 2-й позиций приводит уже не к трем, а к четырем группам: $Amm2$, $Ama2$, $Abm2$ и $Aba2$. Обратим внимание, что $Ama2 \neq Abm2$, но $Ama2 = Bbm2$.

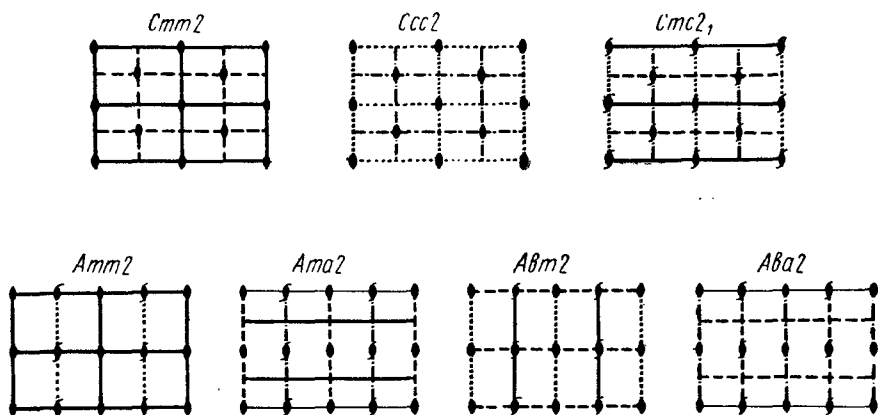


Рис. 49. Пространственные группы класса C_{2v} с базоцентрированной решеткой Бравэ

Дополнительная трансляция A -ячейки расположена косо по отношению к вертикальной оси 2-го порядка, поэтому чередующиеся оси окажутся разноименными, т. е. оси 2 всегда будут сопровождаться осями $2_1 [2_z \times (\vec{t}_{\parallel} = \vec{t}_c) = (2_1)_z]$.

Отсюда полные символы групп:

$$Am (\equiv n) m(c) 2(2_1),$$

$$Am (\equiv n) a(n) 2(2_1),$$

$$Ab (\equiv c) m(c) 2(2_1),$$

$$Ab (\equiv c) a(n) 2(2_1).$$

Развернутые символы показывают, что в каждой из групп с A -ячейкой сливается по четыре группы с P -решеткой, при этом группы с плоскостями разного типа ($Pma2$, $Pna2$, ...) оказываются подгруппами сразу двух групп с A -решеткой Бравэ.

На рис. 49 приведены графики всех семи пространственных групп с базоцентрированной решеткой Бравэ в стандартной уста-

новке. Вычерчивая график группы, рекомендуется, как и в случае P -групп, оконтурить ячейку указанными в символе плоскостями, «вставив» затем плоскости, чередующиеся с исходными. Получив оси 2-го порядка как результат взаимодействия плоскостей, полезно проверить, связаны ли оси двух систем друг с другом специфическими трансляциями непримитивной решетки.

Вопрос о выборе начала координат в данном случае решается совершенно однозначно; для симморфных групп $Cmm2$ и $Am2$ — это любая точка на линии пересечения двух зеркальных плоскостей ($mm2$), для гемисимморфных групп $Ccs2$, $Ama2$, $Abm2$ и $Aba2$ — точка на оси 2 и, наконец, для асимморфной группы $Cmc2_1$ — это точка пересечения винтовой оси 2-го порядка и зеркальной плоскости симметрии, хотя, как уже отмечалось, позиция на винтовой оси, не увеличивая величины симметрии, не уменьшает и числа степеней свободы.

Пространственные группы с объемноцентрированной решеткой. Трансляция I -решетки расположена косо ко всем элементам симметрии, что приводит к чередованию разноименных элементов — как плоскостей симметрии обеих (равноправных) позиций, так и осей 2-го порядка.

Действительно, $\vec{T}_I = \vec{t}_a \times \vec{t}_b \times \vec{t}_c$; тогда две компоненты, лежащие в самой плоскости, создадут из $m \rightarrow n$, а из $a(b) \rightarrow c$, которые будут смещены под действием третьей компоненты. Так, например, для плоскости 1-й позиции $b \times \vec{t}_b \times \vec{t}_c = c$, но $c \times \vec{t}_a = c \left[\frac{\vec{t}_a}{2} \right]$,

т. е. c , смещенная на $\frac{\vec{t}_a}{2}$. Также очевидно чередование осей 2 и 2_1 .

Сочетания двух независимых плоскостей дадут, как и в случае C -ячейки, три группы $Imm2$, $Iba2$ и $Ima2$, или в развернутом виде:

$$Im(n)m(n)2(2_1),$$

$$Ib(c)a(c)2(2_1),$$

$$Im(n)a(c)2(2_1).$$

Как и в случае C -ячейки, каждая из двух групп с однотипными плоскостями оказывается надгруппой трех групп того же класса с P -решеткой Бравэ, а группа с плоскостями разного типа — сразу для четырех.

Построение графиков групп (рис. 50) ведется по обычному плану (см. группы с P - и C (A)-решеткой). Выбор начала также совершенно бесспорен. В гемисимморфной группе $Ima2$ точка на оси 2 (одна степень свободы), конечно, предпочтительней, чем точка на плоскости m (две степени свободы), хотя по степени симметричности обе позиции равноправны.

Пространственные группы с гранецентрированной решеткой Бравэ. В гранецентрированной решетке, как в любой неприми-

тивной, плоскости симметрии разных наименований оказываются взаимосвязанными, причем здесь при выяснении этой зависимости приходится учитывать влияние сразу нескольких векторов-трансляций — как лежащих в самой плоскости, так и косо расположенных к ней. Таким образом, для плоскостей симметрии обеих позиций характерны как двойственность, так и чередование.

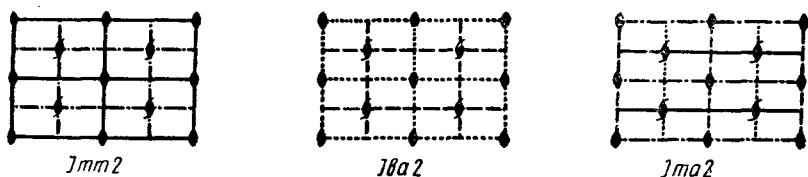


Рис. 50. Пространственные группы класса C_{2v} с объемноцентрированной решеткой Бравэ

Пусть речь идет о плоскости первой позиции. Вектор, лежащий в самой плоскости ($\vec{T}_A$), заставит зеркальную плоскость быть одновременно и плоскостью n ($m \equiv n$), а плоскость с вертикальным скольжением — плоскостью с горизонтальным скольжением ($c \equiv b$). Вектор $\vec{T}_B$, косо расположенный к плоскости этой позиции, приведет к чередованию $m (\equiv n)$ с $c (\equiv b)$. Приложив вектор $\vec{T}_C$, не получим, разумеется, ничего нового, так как $\vec{T}_C = \vec{T}_A \times \vec{T}_B$.

Таким образом, в одном символе, казалось бы, исчерпаны все возможности для пространственных групп класса $mm2$ с F -решеткой Бравэ: $Fmm2 = Fm (\equiv n) [c (\equiv b)] m (\equiv n) [c (\equiv a)] 2 [2_1]$.

Однако в наших рассуждениях мы не учли, что параллельно центрированным граням ячейки могут проходить не только плоскости n , но и клиноплощности другого типа, а именно «алмазные» плоскости d (стр. 34). Плоскость d может пересекаться под прямым углом только с себе подобной, так как в противном случае (например, при пересечении d и m) возникла бы ось 2-го порядка с недопустимой для нее величиной скольжения $\vec{t} = \frac{1}{4} \vec{T}$,

тогда как при взаимодействии двух взаимно перпендикулярных плоскостей d возникнут «нормальные» оси $2 \left(\frac{1}{4} \vec{T} \right)$ — вклад одной плоскости d и $\frac{1}{4} \vec{T}$ — другой d) и $2_1 \left(\frac{1}{4} \vec{T} \right)$ и $\frac{1}{4} \vec{T}$.

Тот факт, что плоскость d требует, чтобы под прямым углом к ней располагалась только плоскость d , позволяет сделать два вывода:

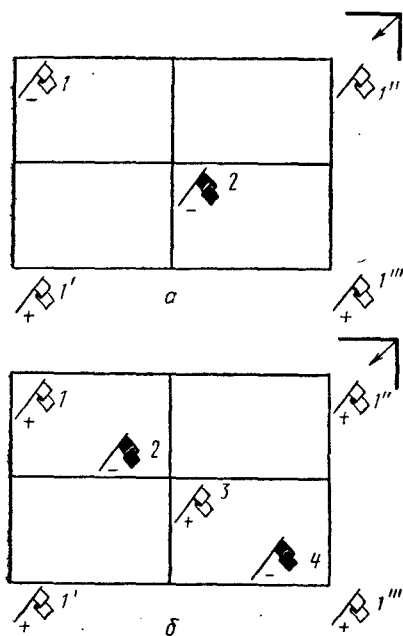


Рис. 51. Действие клинноплощестей n (а) и d (б); а — отражение в горизонтальной плоскости n : $1 \rightarrow 2$; трансляции решетки ($\vec{T}_a$, $\vec{T}_b$ и $\vec{T}_{a+b}$): $1 \rightarrow 1'$, $1''$, $1'''$; следовательно, скольжение вдоль одной диагонали грани ($1 \rightarrow 2 \rightarrow 1'''$) сопровождается скольжением вдоль другой ($1' \rightarrow 2' \rightarrow 1''$); б — отражение в горизонтальной плоскости d : $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$; трансляции решетки ($\vec{T}_a$, $\vec{T}_b$, $\vec{T}_{a+b}$): $1 \rightarrow 1'$, $1''$, $1'''$; следовательно, скольжение вдоль одной диагонали грани ($1, 2, 3, 4, 1'''$) не сопровождается скольжением вдоль другой

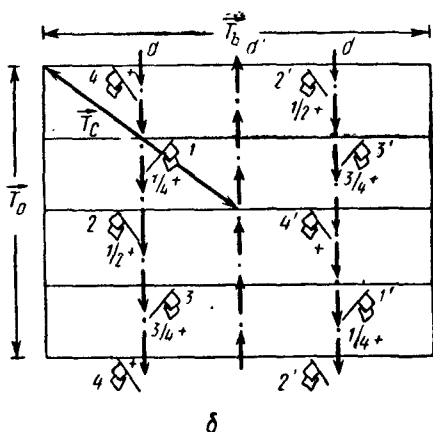
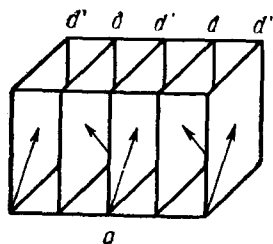


Рис. 52. Клинноплощести d и d' всегда чередуются друг с другом на расстоянии $\frac{\vec{T}_1}{4}$. Отражение в плоскости d : $1 \rightarrow 2$, трансляция вдоль вектора $\vec{T}_C$: $2 \rightarrow 2'$, операция $1 \rightarrow 2'$ — отражение в плоскости d'

1) кроме группы $Fmm2$ при гранецентрированной решетке возможна лишь одна группа, а именно группа $Fdd2$;

2) в ромбической сингонии, где плоскости симметрии пересекаются под прямыми углами, плоскость d возможна только в F -решетке, так как только здесь и другие плоскости могут быть плоскостями d .

В плоскости d , как хорошо видно из рис. 51, скольжение вдоль одной диагонали грани ячейки не сопровождается сколь-

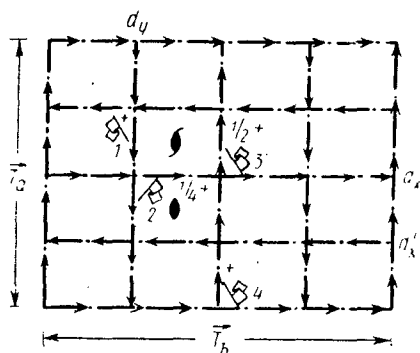
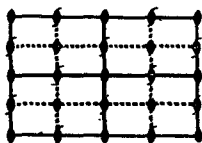
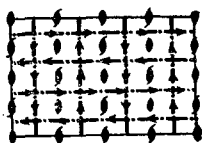


Рис. 53. Размещение осей 2 и 2' в пространственной группе $Fdd2$. Отражение d_y : 1→2, отражение d_x : 2→3, отражение d'_x : 2→4; операция 1→3 — поворот вокруг $(2)_z$, операция 1→4 — поворот вокруг $(2)_z$. Оси 2 и 2' оказываются в центрах разных прямоугольников



$Fmm2$



$Fda2$

Рис. 54. Пространственные группы класса $mm2$ с гранцентрированной решеткой Браве

жением вдоль другой диагонали той же грани, как то имеет место в клиноплоскостях n , т. е. плоскости d со скольжением вдоль двух разных диагоналей — разные плоскости (их обозначают d и d'), однако они обязательно сопровождают друг друга — чередуются друг с другом за счет трансляции, косо расположенной к обеим плоскостям, в данном случае $\vec{T}_c$ (рис. 52).

Позицию осей 2 и 2' можно выявить как модельным способом (рис. 53), так и векторным (см. стр. 65).

Начало координат в симморфной группе $Fmm2$ и гемисимморфной $Fdd2$ совершенно очевидно (рис. 54).

§ 4. ПРИЕМЫ ВЫВОДА ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ГРУПП, ПОДЧИНЕННЫХ КЛАССАМ mmm (D_{2h}) и 222 (D)

Пространственные группы класса mmm

Пространственные группы класса $mm2$, будучи подгруппами пространственных групп голоэдрического класса mmm , могут

быть использованы для вывода последних. Для этого к операциям каждой пространственной группы класса $mm2$ (гемиздрического!) надо добавить удваивающую операцию так, чтобы элементы симметрии исходной пространственной группы не размножались, а переходили в самих себя. Такими добавочными операциями могут быть, например, операции 2-го рода — либо отражение в горизонтальных плоскостях разного типа, либо инверсия в точках разных позиций.

Покажем на примере групп с P -решеткой Бравэ, как можно осуществить подобный вывод. Пусть в качестве добавочной операции избрано отражение в плоскости симметрии. В P -ячейке горизонтальными могут быть только плоскости m , a , b или n . Тогда получим

$$\text{из } Pma2 \rightarrow Pmam, Pmaa, Pmab \text{ и } Pman,$$

$$\text{из } Pmc2_1 \rightarrow Pmcm, Pmca, Pmcb \text{ и } Pmcn,$$

$$\text{из } Pna2_1 \rightarrow Pnam, Pnaa, Pnab, \text{ и } Pnan,$$

$$\text{из } Pnc2 \rightarrow Pncm, Pnca, Pncb \text{ и } Pncn$$

и т. д.

Заметим, что некоторые группы, хотя и записаны разными символами, тождественны и различаются лишь наименованием координатных осей. Так,

$$Pmam = Pmcm = Pmma,$$

$$Pmab = Pmca = Pbcm,$$

$$Pmcn = Pnam = Pnma,$$

$$Pman = Pncm = Pmna,$$

$$Pnab = Pnca = Pbcn,$$

$$Pnan = Pncn = Pnna \text{ и т. д.}$$

Исключив дубликаты, придем от 10 групп класса $mm2$ к 16 группам ромбической голоэдри с P -решеткой.

Приняв за добавочную операцию инверсию в точке и учитывая, что центр инверсии, не размножающий элементы симметрии исходной группы, может занимать 4 позиции — $000, 0 \frac{1}{4} 0, \frac{1}{4} 00$ и $\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0$, получим те же 16 групп:

$$Pma2 \times i_{000} = Pmam = Pmma,$$

$$Pma2 \times i_{0 \frac{1}{4} 0} = Pmaa = Pscm,$$

$$Pma2 \times i_{\frac{1}{4} 00} = Pmab = Pbcm,$$

$$Pm2 \times i_{\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0} = Pman = Pmna \text{ и т. д.}$$

Если инверсия добавляется к операциям пространственных групп с непримитивными решетками Бравэ, то число рассматриваемых позиций для центра инверсии уменьшится. Так, для C -решетки, благодаря трансляции $\vec{T}_C$, $000 \equiv \frac{1}{4} \frac{1}{4} 0$ и $0 \frac{1}{4} 0 \equiv \frac{1}{4} 00$, отсюда

$$Cmm2 \times i_{000} = Cmmm,$$

$$Cmm2 \times i_{0 \frac{1}{4} 0} = Cmma,$$

$$Ccc2 \times i_{000} = Cccm,$$

$$Ccc2 \times i_{0 \frac{1}{4} 0} = Ccca,$$

$$Cmc2_1 \times i_{000} = Cmcm,$$

$$Cmc2_1 \times i_{0 \frac{1}{4} 0} = Cmca.$$

Значительно элегантней, разумеется, вывод предложенный Н. В. Беловым, при котором комбинируют три независимые плоскости симметрии. Покажем это на примере P -решетки. Назовем условно плоскости, которые не изменяют своего наименования при преобразовании координатной системы (m и n), «удобными», остальные (a , b , c) — «неудобными». Комбинируя три плоскости, единственную в своем роде поместим в символе на 3-ю позицию, что позволит получить символы групп в стандартном аспекте («Интернациональные таблицы»).

I. Все три плоскости «удобные»: $Pmmm$, $Pnnn$, $Pmnp$, $Pnnt$.

II. «Удобных» плоскостей только две: $Pmta$, $Pnna$, $Pmna$, $Pnta$. Обратим внимание, что $Pnta \neq Pmna$ (но $Pnta = Pmnt$), так как в группе $Pnta$ трансляционная компонента плоскости a перпендикулярна клиноплоскости, а в группе $Pmna$ — зеркальной плоскости.

III. «Удобная» плоскость лишь одна, при этом трансляционные компоненты двух других плоскостей могут быть либо однотипными (обе вертикальные или обе горизонтальные), либо разного типа. Для первой возможности имеем $Pscm$, $Pscn$ и $Pbam$, $Pban$, для второй — $Pbcm$ и $Pbcn$.

IV. «Удобные» плоскости отсутствуют. Можно предположить следующие варианты: $Pcca$, $Pbaa$, $Pbca$ и $Pbcb$. Однако переименование координатных осей показывает, что $Pcca = Pbaa = Pbcb$ (векторы скольжения двух плоскостей параллельны друг другу, а трансляционная компонента 3-й плоскости перпендикулярна од-

ному из них) и только в группе $Pbca$ векторы скольжения всех трех плоскостей взаимно перпендикулярны. Таким образом, приходим к двум группам: $Pcca$ и $Pbca$.

Построение графиков пространственных групп класса mm . Обычно вычерчивание графика начинают с изображения плоскостей симметрии, записанных в символе. При непримитивных решетках «вставляют» плоскости, чередующиеся с исходными. Нанося на график производные оси 2-го порядка, следует руководствоваться общепринятыми правилами (см. группы класса $mm2$). Напомним также, что центр инверсии — это результат взаимодействия оси 2-го порядка и перпендикулярной к ней плоскости симметрии, а следовательно, и результат взаимодействия сразу трех плоскостей симметрии. Возможность получать каждую систему центров четырьмя способами — хорошая проверка правильности построения графика:

$$(L_2)_x \times P_x = (L_2)_y \times P_y = \\ = (L_2)_z \times P_z = P_x \times P_y \times P_z.$$

Надо иметь в виду, что под действием трансляционной компоненты ($\vec{t}$) любого порождающего элемента симметрии центр перемещается на $\vec{t}/2$ (стр. 42).

Выбор начала координат в симморфных группах ($Pmmm$, $Cmmm$, $Immm$ и $Fmmm$) не вызывает сомнения — это комплекс mmm ; в других группах возможные позиции ограничиваются инвариантными комплексами $\frac{2}{m}$, 222 и $\bar{1}$, а также моновариантным $mm2$. В тех гемисимморфных группах, где конкурируют комплексы $\frac{2}{m}$ и 222 , предпочтение отдается $\frac{2}{m}$ ($Pcsm$, $Cmma$, $Cssc$ и $Ibam$). Преимущество $\frac{2}{m}$ над $mm2$ определяется отсутствием во втором комплексе особых точек ($Pmta$ и $Imta$), однако инва-

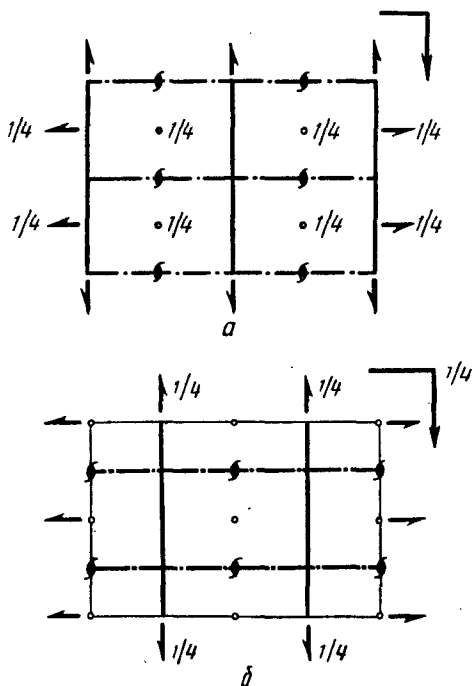


Рис. 55. К построению графика пространственной группы $Pmta$

риантный комплекс $\bar{1}$ с величиной симметрии 2 уступает комплексу $mm2$ с величиной симметрии 4, и поэтому в группе $Pmmn$ (единственный случай в группах класса D_{2h}) начало координат выбрано не в особой точке, а на оси 2 ($mm2$) на уровне особых точек $\bar{1}$. При отсутствии $\frac{2}{m}$, 222 и $mm2$ всегда возможно выбрать начало в $\bar{1}$.

График группы $D_{2h}^{16} = Pnma$ — одной из важнейших федоровских групп. Начертив заданные в символе плоскости (n_x , m_y и a_z), получим производные элементы симметрии — $(L_2)_z$, $(L_2)_x$, $(L_2)_y$ и центр инверсии (рис. 55, а):

$$\begin{aligned} 1) \quad n_x \times m_y &= m_x \times \vec{t}_b \times \vec{t}_c \times m_y = (m_x \times m_y) \times \vec{t}_c \times \vec{t}_b = 2_z \times \vec{t}_c \times \vec{t}_b = \\ &= (2_1)_z \times \vec{t}_b = (2_1)_z [\vec{t}_b/2], \quad \text{т. е. } (2_1)_z, \end{aligned}$$

смещенная с линии пересечения плоскостей на $\vec{t}_b/2$;

$$2) \quad m_y \times a_z = m_y \times m_z \times \vec{t}_a = 2_x \times t_a = (2_1)_x;$$

$$\begin{aligned} 3) \quad n_x \times a_z &= m_x \times \vec{t}_b \times \vec{t}_c \times m_z \times \vec{t}_a = (m_x \times m_z) \times \vec{t}_b \times \vec{t}_a \times \vec{t}_c = \\ &= (2_y \times \vec{t}_b) \times \vec{t}_a \times \vec{t}_c = (2_1)_y \left[\frac{\vec{t}_a + \vec{t}_c}{2} \right]; \end{aligned}$$

$$4) \quad (2_1)_x \times n_x = 2_x \times \vec{t}_a \times m_x \times \vec{t}_b \times \vec{t}_c = \bar{1} \left[\frac{\vec{t}_a + \vec{t}_b + \vec{t}_c}{2} \right], \quad \text{или}$$

$$5) \quad (2_1)_y \times m_y = \bar{1} \left[\frac{\vec{t}_b}{2} \right], \quad \text{или}$$

$$6) \quad (2_1)_z \times a_z = 2_z \times \vec{t}_c \times m_z \times \vec{t}_a = \bar{1} \left[\frac{\vec{t}_a + \vec{t}_c}{2} \right]$$

или, наконец,

$$7) \quad n_x \times m_y \times a_z = m_x \times \vec{t}_c \times \vec{t}_b \times m_y \times m_z \times \vec{t}_a = \bar{1} \left[\frac{\vec{t}_a + \vec{t}_b + \vec{t}_c}{2} \right].$$

В квадратных скобках пунктов 4—7 показано смещение центра с точки пересечения оси 2-го порядка и плоскости, либо трех плоскостей.

Начало координат переносим в $\bar{1}$ (рис. 55, б), при этом горизонтальные элементы симметрии (a_z и $(2_1)_y$) окажутся на высоте центра инверсии, а бывшие на нулевом уровне перейдут на вы-

соту $\frac{1}{4} \vec{T}_c$ (в данном случае $+\frac{1}{4} \vec{T}$ и $-\frac{1}{4} \vec{T}$ эквивалентны, так как периодичность осей L_2 и плоскостей равна $\frac{\vec{T}_\perp}{2}$).

График группы $Fddd$. Изобразив порождающие плоскости d_x , d_y и d_z , нанесем на расстоянии $\frac{\vec{T}}{4}$ плоскости d'_x , d'_y и d'_z . Напомним (стр. 60), что скольжение в плоскостях d и d' направлено вдоль противоположных диагоналей (см. рис. 52).

Определяя позицию осей 2 и 2_1 , порожденных взаимодействием двух взаимно перпендикулярных плоскостей d , надо строго соблюдать правила сложения векторов, по которому начало каждого 2-го вектора должно примыкать к концу 1-го; переносить же векторы, совмещая их начальные точки, здесь недопустимо, так как соседние плоскости d и d' фактически различны.

Пусть $d_x = m_x \times \vec{t}_{bc}$, $d_y = m_y \times \vec{t}_{ac}$ и $d_z = m_z \times \vec{t}_{ab}$. Тогда при взаимодействии двух взаимно перпендикулярных плоскостей получим $d \times d = (m \times m) \times t_\Sigma = 2 \times t_\Sigma$, где $\vec{t}_\Sigma = \vec{t}_{bc} \times \vec{t}_{ac}$ или $\vec{t}_{bc} \times \vec{t}_{ab}$ или $\vec{t}_{ac} \times \vec{t}_{ab}$.

Если суммарный вектор $\vec{t}_\Sigma = (t_\parallel \times t_\perp)$ перпендикулярен к порожденной оси ($\vec{t}_\parallel = 0$), то последняя окажется поворотной, но смещенной на $\frac{\vec{t}_\perp}{2} = \frac{t_\Sigma}{2}$, если же $\vec{t}_\Sigma$ наклонен к оси ($\vec{t}_\parallel \neq 0$, $\vec{t}_\perp \neq 0$), то на $\frac{\vec{t}_\perp}{2}$ будет смещена винтовая ось ($2 \times \vec{t}_\parallel = 2_1$).

Так, $d_y \times d_x = m_y \times \vec{t}_{ac} \times m_x \times \vec{t}_{bc} = (m_y \times m_x) \times \vec{t}_\Sigma = 2_z \times \vec{t}_\Sigma$.
Пусть $\vec{t}_{ac} = \vec{t} \begin{smallmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 4 & 4 & 4 \end{smallmatrix} \rightarrow 0 \begin{smallmatrix} 1 \\ 4 \end{smallmatrix} 0$.

Если $\vec{t}_{bc} = \vec{t} \begin{smallmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 4 & 4 & 4 \end{smallmatrix} \rightarrow 0 \begin{smallmatrix} 1 \\ 4 \end{smallmatrix} 0$, то $\vec{t}_\Sigma = \vec{t} \begin{smallmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 4 & 4 & 4 \end{smallmatrix} \rightarrow 00 \begin{smallmatrix} 1 \\ 4 \end{smallmatrix}$, и так как $\vec{t}_\parallel = 0$,

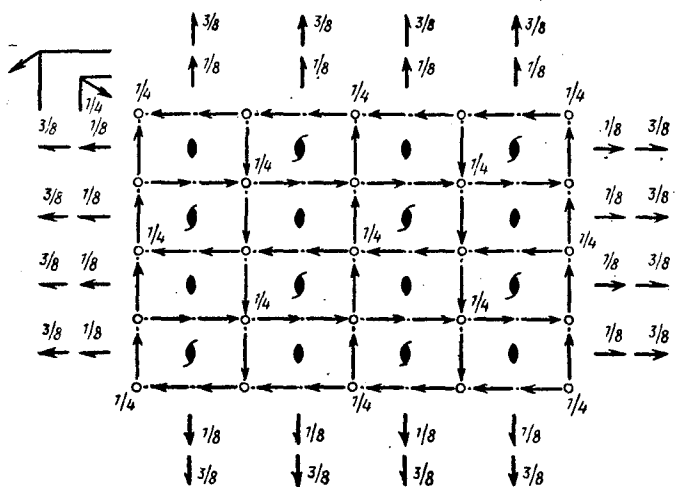
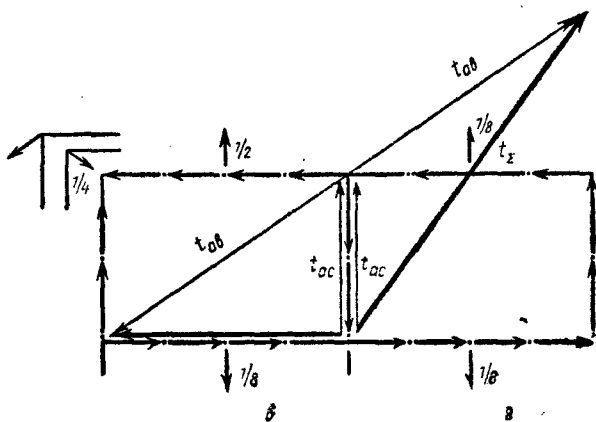
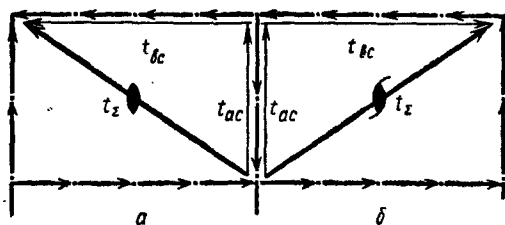
$$d_y \times d_x = 2_z \left[\frac{\vec{T}_a - \vec{T}_b}{8} \right] \quad (\text{рис. 56, а}).$$

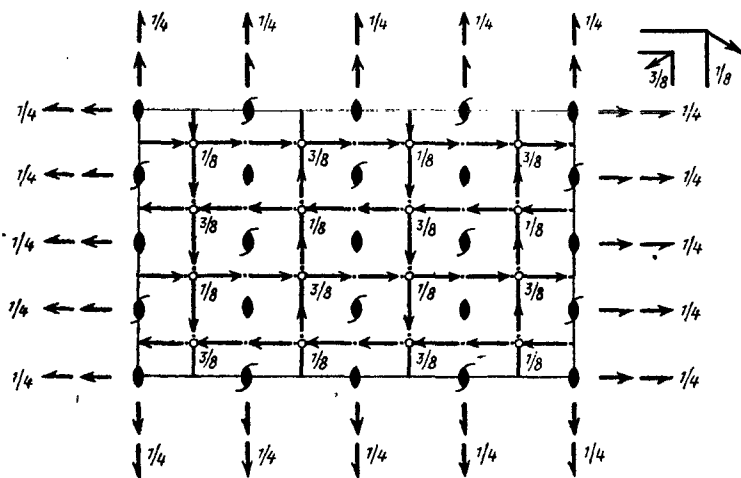
Если $\vec{t}_{bc} = \vec{t} \begin{smallmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 4 & 4 & 4 \end{smallmatrix} \rightarrow 0 \begin{smallmatrix} 1 \\ 4 \end{smallmatrix} \overline{1}$, то $\vec{t}_\Sigma = \vec{t} \begin{smallmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 4 & 4 & 4 \end{smallmatrix} \rightarrow 0 \begin{smallmatrix} 1 \\ 2 \end{smallmatrix} \overline{1}$ и так как $\vec{t}_\parallel = \frac{\vec{T}_c}{2}$,

$$d_y \times d_x = (2_1)_z \left[\frac{\vec{T}_a + \vec{T}_b}{8} \right] \quad (\text{рис. 56, б}).$$

Таким же образом $d_y \times d_z = m_y \times \vec{t}_{ac} \times m_z \times \vec{t}_{ab} = 2_x \times \vec{t}_\Sigma$.

Пусть $\vec{t}_{ac} = \vec{t} \begin{smallmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 4 & 4 & 4 \end{smallmatrix} \rightarrow 0 \begin{smallmatrix} 1 \\ 4 \end{smallmatrix} 0$.





e

Рис. 56. К построению графика группы $Fddd$

Если $\vec{t}_{ab} = \vec{t}_{0 \frac{1}{4} 0 \rightarrow \frac{1}{4} 00}$, то $\vec{t}_{\Sigma} = \vec{t}_{\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \rightarrow \frac{1}{4} 00}$, и так как $\vec{t}_{\parallel} = 0$,

$$d_y \times d_z = 2_x \left[\frac{-\vec{T}_b + \vec{T}_c}{8} \right] \quad (\text{рис. 56, в}).$$

Если $\vec{t}_{ab} = \vec{t}_{0 \frac{1}{4} 0 \rightarrow \frac{1}{4} \frac{1}{2} 0}$, то $\vec{t}_{\Sigma} = \vec{t}_{\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \rightarrow \frac{1}{4} \frac{1}{2} 0}$, и так как $\vec{t}_{\parallel} = \frac{\vec{T}_a}{2}$,

$$d_y \times d_z = (2_1)_x \left[\frac{\vec{T}_b + \vec{T}_c}{8} \right] \quad (\text{рис. 56, г}).$$

Таким же образом можно получить и остальные оси 2-го порядка, впрочем, имея две любые взаимно перпендикулярные двойные оси, можно все остальные вывести, пользуясь правилами взаимодействия двух взаимно перпендикулярных осей 2-го порядка, а также осей 2-го порядка с трансляциями F -решетки.

Центр инверсии получаем как результат взаимодействия любой оси 2-го порядка с перпендикулярной к ней плоскостью симметрии (рис. 56, д). Начало координат переносим в точку максимальной симметрии — 222 (рис. 56, е).

Пространственные группы класса 222. Изъяв из числа операций пространственных групп класса mmm операции 2-го рода, перейдем к пространственным группам класса 222. При этом выведенные выше 16 голоэдрических групп с P -решеткой сольют-

ся в четыре гемиздрические группы; симморфную $P222$ получим из симморфной $Pmmm$ и трех гемисимморфных: $Pscm = P \frac{2}{c} \frac{2}{c} \frac{2}{m}$, $Pnnn = P \frac{2}{n} \frac{2}{n} \frac{2}{n}$ и $Pban = P \frac{2}{b} \frac{2}{a} \frac{2}{n}$, остальные — асимморфные — группы получим из оставшихся 12 асимморфных групп:

$\overline{P}222_1$ (из $Pmna = P \frac{2}{m} \frac{2}{n} \frac{2_1}{a}$, $Pmta = P \frac{2_1}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{a_1} = P \frac{2}{m} \frac{2}{c} \frac{2_1}{m}$ и т. д.), $P2_12_12$ (из $Pbam$ и т. д.) и $P2_12_12_1$ (из $Pbca$ и $Pnta$).

Эти четыре группы с P -решеткой Браве можно получить и непосредственно, комбинируя возможные оси 2-го порядка; так, при одинаковых осях придем к группам $P222$ и $P2_12_12_1$, при разных — к $P222_1$ и $P2_12_12$. В этих осевых группах каждая из трех осей 2-го порядка представляет собой результат взаимодействия двух других, в частности $(L_2)_z = (L_2)_x \times (L_2)_y$, однако, сравнивая группы $P222$ и $P222_1$ (или $P2_12_12$ и $P2_12_12_1$), заметим, что при одинаковых порождающих осях оси порожденные оказываются различными. Дело в том, что порождающие взаимно перпендикулярные оси могут либо пересекаться, либо скрещиваться, причем в последнем случае они должны находиться друг от друга на расстоянии в $\frac{1}{4}\vec{T}$, так как только при этом исходные оси не будут размножать друг друга. Чтобы узнать, к какому результату приведет тот или иной вариант, заменим поворот вокруг каждой из двух осей отражением в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Тогда при пересечении поворотных осей получим $2_x \times 2_y = m_y \times m_z \times m_z \times m_x = 2_z$ (последовательные отражения в одной и той же плоскости дают нулевой результат). При скрещивании осей $2_x \times 2_y \left[\frac{\vec{t}_c}{2} \right] = m_y \times m_z \times m_z \times c_x = m_y \times m_x \times \frac{\vec{t}_c}{2} = (2_1)_z$.

Таким образом, в символе пространственной группы каждая поворотная ось указывает на пересечение двух других, а каждая винтовая — на их скрещивание. Замена поворотов вокруг осей 2-го порядка на отражения в плоскостях позволяет также решить вопрос о расположении порожденной оси относительно исходных: она проходит через точку пересечения осей (или совпадает с перпендикуляром, пересекающим обе оси), если две другие оси поворотные; если же одна из осей или обе они винтовые, то порожденная ось смещается в направлении каждой винтовой оси на половину ее скольжения, т. е. на $\frac{1}{4}\vec{T}$. Так, при пересечении винтовых осей имеем

$$(2_1)_x \times (2_1)_y = a_y \times m_z \times m_z \times b_x = m_x \times \vec{t}_a \times m_y \times \vec{t}_b = 2_z \left[\frac{\vec{t}_a + \vec{t}_b}{2} \right].$$

На рис. 57 показаны графики четырех групп в стандартной установке. Начало координат выбирают в соответствии с общими

правилами и лишь в группе $P2_12_12_1$, где отсутствуют какие бы то ни было «жесткие» позиции, — совершенно условно: в этой группе начало выбирают в точке, равноудаленной (на $\frac{1}{4}\vec{T}$) от трех непересекающихся осей 2_1 , дублируя этим начало в голоэдриче-

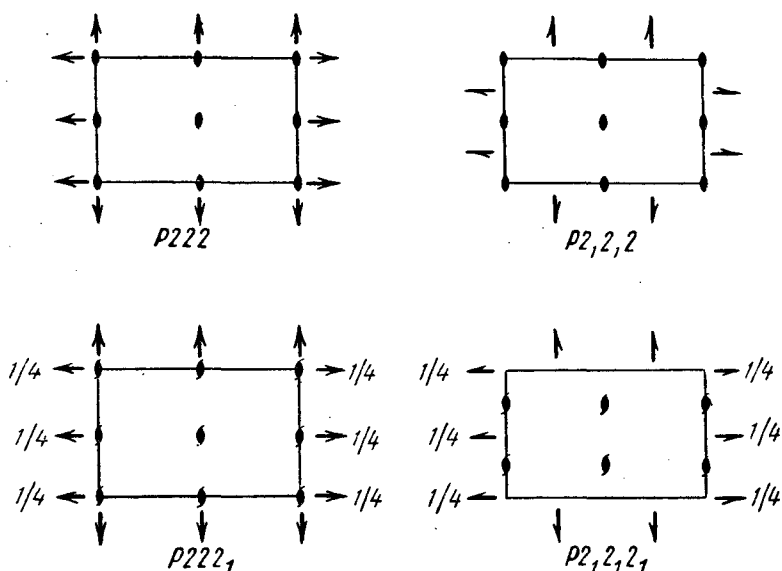


Рис. 57. Пространственные группы класса D_2 с P -решеткой Бравэ

ских надгруппах этой группы ($Pnma = D_{2h}^{16}$ и $Pbca = D_{2h}^{15}$), где точка 000 совпадает с центром инверсии.

Чтобы получить пространственные группы с непримитивными решетками Бравэ, надо ко всем операциям каждой P -группы приложить трансляции соответствующей решетки.

В базоцентрированных группах дополнительная трансляция обусловит чередование одноименных осей вдоль Z , а разноименных — вдоль X и Y . Благодаря этому в одной базоцентрированной группе сольется по три примитивные:

$$\left. \begin{aligned} P222 &\rightarrow C2 (2_1) 2 (2_1) 2 (2) \\ P2_12_12 &\rightarrow C2_1 (2) 2_1 (2) 2 (2) \\ P222_1 = P2_122 &\rightarrow C2_1 (2) 2 (2_1) 2 (2) \end{aligned} \right\} C222$$

и

$$\left. \begin{aligned} P222_1 &\rightarrow C2 (2_1) 2 (2_1) 2_1 (2_1) \\ P2_12_12_1 &\rightarrow C2_1 (2) 2_1 (2) 2_1 (2_1) \\ P2_12_12 = P2_122_1 &\rightarrow C2_1 (2) 2 (2_1) 2_1 (2_1) \end{aligned} \right\} C222_1.$$

Не только происхождение этих центрированных групп, но и сам способ обозначения позволяют сделать вывод, что в 1-й базоцентрированной группе одноименные горизонтальные оси пересекаются, а во 2-й — скрещиваются.

В объемноцентрированной решетке вдоль каждой координатной оси чередуются поворотные и винтовые оси — 2_x с $(2_1)_x$, 2_y с $(2_1)_y$, 2_z с $(2_1)_z$. Следовательно, в одной I -группе сольются те примитивные группы, в которых одноименные оси пересекаются ($P222$ и $P2_12_12_1$), а в другой — группы, в которых одноименные оси скрещиваются ($P222_1$ и $P2_12_12_1$). Поэтому $I2(2_1)2(2_1)2(2_1)$ в первом случае обозначают $I222$, а во втором — $I2_12_12_1$.

Группа с гранецентрированной решеткой лишь одна ($F222$), так как совокупность трех косых трансляций приводит к тому, что в одной этой группе сразу заключены все возможности в расположении осей; так, поворотные оси пересекаются и скрещиваются, что справедливо и для винтовых.

Начало координат в группах с непримитивными решетками Бравэ следует считать условным лишь в группе $I2_12_12_1$, где оно копирует начало своей голоэдрической надгруппы $Ibca$; группа $C222_1$ также унаследовала позицию точки $000\left(\frac{2}{m}\right)$ от группы $Cmcm$.

Весьма изящен способ вывода пространственных групп (по Н. В. Белову), при котором генераторами групп служат решетки Бравэ. Операция центрирования уподобляется возведению в степень, тогда обратную операцию — снятие центрировки — можно считать извлечением корня. Так, возведение группы $P222$ в степень «С» ($C222 = C2(2_1)2(2_1)2(2_1)$) с последующим извлечением корней даст не только группу $P222$, но и две другие полноценные группы с P -решеткой Бравэ: $P2_12_12_1$ и $P2_122 = P222_1$. Один корень, представленный симморфной группой $P222$, можно считать действительным, тогда как два других — асимморфные группы $P2_12_12_1$ и $P222_1$ — мнимыми.

Все четыре P -группы, в том числе и недостающую группу $P2_12_12_1$, сразу можно получить возведением группы $P222$ лишь в степень F , так как в группе $F222$ имеются все виды пересечений и скрещиваний поворотных и винтовых осей.

Таким же эффективным генератором примитивных групп окажется F -решетка в классах mmm и $mm2$. Так, все 16 P -групп класса D_{2h} и все 10 P -групп класса C_{2v} — корни соответствующих групп с F -решеткой Бравэ.

Вернемся к группам класса D_2 . «Освобождение» от операций 2-го рода определило переход $mmm \rightarrow 222$ (от пространственных групп к их подгруппам), следовательно, возможен и обратный переход $222 \rightarrow mmm$ (от пространственных групп к их надгруп-

пam¹. Наиболее удобной операцией 2-го рода будет в этом случае инверсия в точке, причем центр инверсии в общем случае может занимать 8 неидентичных позиций:

$$000, 00 \frac{1}{4}, \frac{1}{4} 00, \frac{1}{4} 0 \frac{1}{4}, 0 \frac{1}{4} 0, 0 \frac{1}{4} \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \frac{1}{4} 0, \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}.$$

Предварительный анализ позволяет в каждом конкретном случае выбрать независимые позиции.

Так, для группы $P2_12_12$ различными оказываются следующие позиции:

$$000, 00 \frac{1}{4}, \frac{1}{4} 00 \equiv 0 \frac{1}{4} 0, \frac{1}{4} 0 \frac{1}{4} \equiv 0 \frac{1}{4} \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \frac{1}{4} 0 \text{ и } \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4},$$

которые дадут шесть групп:

$$P2_12_12 \times i_{000} = Pbam,$$

$$P2_12_12 \times i_{00 \frac{1}{4}} = Pnnt,$$

$$P2_12_12 \times i_{\frac{1}{4} 00} = Pbta = Pbcm,$$

$$P2_12_12 \times i_{\frac{1}{4} 0 \frac{1}{4}} = Pnca = Pbcn,$$

$$P2_12_12 \times i_{\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0} = Pmtm,$$

$$P2_12_12 \times i_{\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}} = Pccn.$$

Для группы $I2_12_12_1$ таких позиций две — 000 и $00 \frac{1}{4}$.

$$I2_12_12_1 \times i_{000} = Ibca,$$

$$I2_12_12_1 \times i_{00 \frac{1}{4}} = Imta.$$

§ 5. ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ГРУППЫ ТРИКЛИННОЙ И МОНОКЛИННОЙ СИСТЕМ

Триклинная система оказывается уникальной, так как при единственном типе решетки Браве здесь возможны лишь симморфные группы — по одной в каждом из классов ($P1$ и $P\bar{1}$).

¹ В символике Шенфлиса из 16 примитивных групп класса D_{2h} первые четыре ($D_{2h}^1 — D_{2h}^4$) — «производные» от группы $P222$ (D_2^1), вторые четыре ($D_{2h}^5 — D_{2h}^8$) — от $P222_1$ (D_2^2), шесть ($D_{2h}^9 — D_{2h}^{14}$) — от $P2_12_12$ (D_2^3) и две (D_{2h}^{15} и D_{2h}^{16}) — от $P2_12_12_1$ (D_2^4).

При выводе моноклинных пространственных групп можно фактически ограничиться лишь голоэдрией, получая группы всех остальных классов как подгруппы старших групп.

Моноклинные голоэдри. Порождающими элементами симметрии в классе $\frac{2}{m}$ удобно считать ось 2-го порядка и перпендикулярную к ней плоскость симметрии. Число групп для каждой

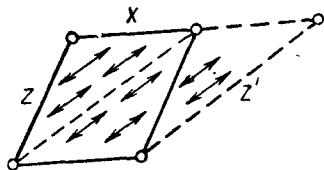


Рис. 58. Плоскость симметрии, называемую в ячейке XZ плоскостью n , следует в ячейке XZ' назвать c

решетки Бравэ этой сингонии (P и C) определится числом возможных сочетаний независимых пространственных разновидностей оси L_2 и плоскости.

Пространственные группы с примитивной решеткой Бравэ. Как для числителя, так и для знаменателя символа имеем по две возможности. Действительно, при отсутствии косо расположенных к оси коротких трансляционных векторов оси 2 и 2_1 оказываются независимыми. В плоскости симметрии отсутствуют особые направления, поэтому направление трансляционной компоненты плоскости скользящего отражения можно с одинаковым успехом назвать осью X , либо Z и даже считать его диагональю плоскости осей XZ . Иными словами, одну и ту же плоскость можно назвать либо a , либо c , либо n (рис. 58). С учетом возможной зеркальной плоскости получим 4 группы: $P \frac{2}{m} (C_{2h}^1)$, $P \frac{2_1}{m} (C_{2h}^2)$, $P \frac{2}{c} (C_{2h}^4)$ и $P \frac{2_1}{c} (C_{2h}^5)$. В Интернациональных таблицах плоскость скользящего отражения предпочли назвать c , а не a или n , однако для очень распространенной группы C_{2h}^5 аспект $P \frac{2_1}{c}$ отнюдь не самый излюбленный.

Пространственные группы с базоцентрированной решеткой Бравэ. При C -решетке за счет косо трансляции поворотная ось чередуется с винтовой, а плоскости m с a и c с n . Поэтому в одной базоцентрированной группе сольется по несколько примитивных: в группе $C_{2h}^3 = C \frac{2}{m} \left(C \frac{2(2_1)}{m(a)} \right)$ — четыре $\left(P \frac{2}{m}, P \frac{2_1}{m}, P \frac{2}{c} = P \frac{2}{a} \text{ и } P \frac{2_1}{c} = P \frac{2_1}{a} \right)$, в группе $C_{2h}^6 = C \frac{2}{c} \left(C \frac{2(2_1)}{c(n)} \right)$ — две $\left(P \frac{2}{c} \text{ и } P \frac{2_1}{c} \right)$.

В моноклинной системе помимо классической пользуются и

другой установкой, называемой новой. В такой установке единственное особое направление совмещено с осью Z . Таким образом, $Z_{\text{кл}} = Y_{\text{нов}}$, $Y_{\text{кл}} = Z_{\text{нов}}$ и $X_{\text{кл}} = X_{\text{нов}}$.

На рис. 59 приведены схемы важнейших федоровских групп моноклинной голоэдриии в классической и новой установках¹. В примитивных группах выбор начала координат бесспорен, то

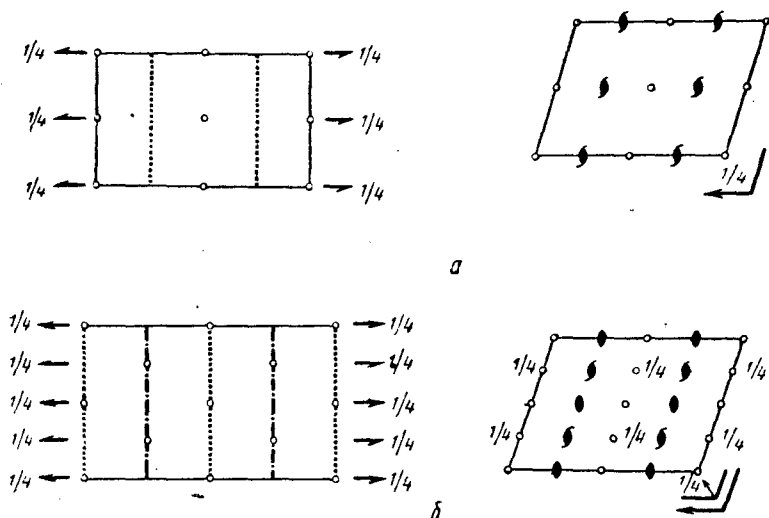
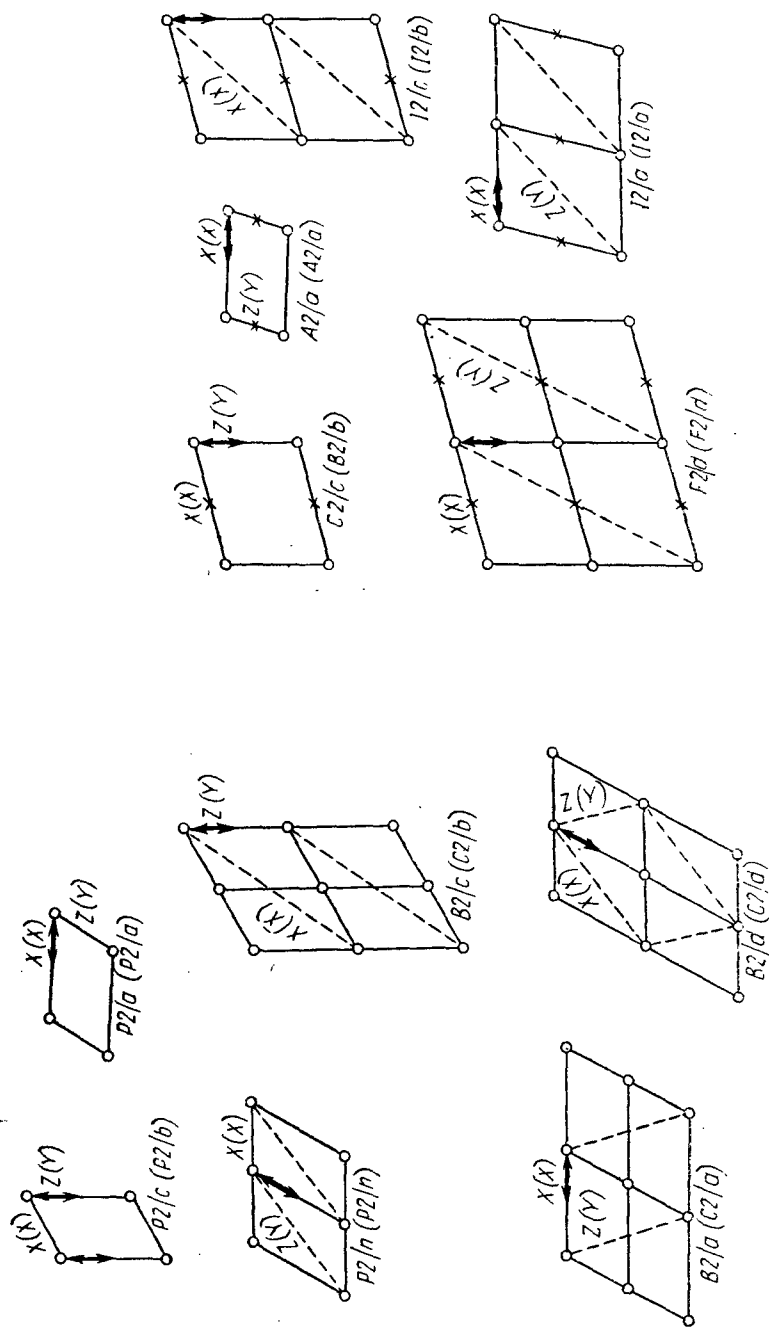


Рис. 59. Пространственные группы $P \frac{2_1}{c}$ (а) и $C \frac{2}{c}$ (б) в двух установках

же касается и группы $C \frac{2}{m}$, где из двух систем центров инверсии предпочитают имеющую максимальную величину симметрии (4). В группе $C \frac{2}{c}$ обе системы с этой точки зрения эквивалентны, в Интернациональных таблицах предпочтен центр на плоскости c .

Выше уже говорилось, что отсутствие особых направлений в плоскости симметрии допускает некоторую свободу в выборе координатных осей, что приводит к изменению наименования плоскости, однако исследователь, выбирая координатные оси, пренебрегает иногда и требованиями минимального объема ячейки и вместо параллелепипеда примитивного останавливается на бокоцентрированном, вместо базоцентрированного (объемноцентрированного) — на гранецентрированном. Мы приводим здесь некоторые аспекты выведенных групп, в скобках — новая установка:

¹ На графиках моноклинных групп в классической установке дается проекция, перпендикулярная оси Z , т. е. проекция на плоскость $ba \sin \beta$.



a

b

Рис. 60. Различные аспекты двух групп моноклинной системы: а — группы C_{2h}^4 (или C_{2h}^5); б — группы C_{2h}^6

$$\text{I. } P \frac{2}{m} = B \frac{2}{m} \left(P \frac{2}{m} = C \frac{2}{m} \right);$$

$$\text{II. } P \frac{2_1}{m} = B \frac{2_1}{m} \left(P \frac{2_1}{m} = C \frac{2_1}{m} \right);$$

$$\text{III. } P \frac{2}{c} = P \frac{2}{a} = P \frac{2}{n} = B \frac{2}{a} = B \frac{2}{c} = B \frac{2}{d} \left(P \frac{2}{b} = P \frac{2}{a} = \right. \\ \left. = P \frac{2}{n} = C \frac{2}{a} = C \frac{2}{b} = C \frac{2}{d} \right) \quad (\text{рис. 60, а});$$

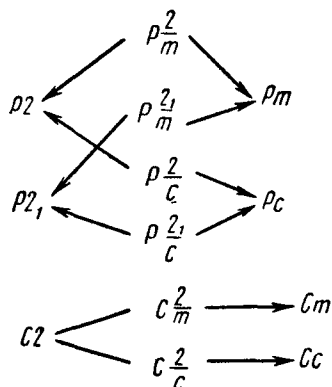
$$\text{IV. } P \frac{2_1}{c} = P \frac{2_1}{a} = P \frac{2_1}{n} = B \frac{2_1}{a} = B \frac{2_1}{c} = B \frac{2_1}{d} \left(P \frac{2_1}{b} = \right. \\ \left. = P \frac{2_1}{a} = P \frac{2_1}{n} = C \frac{2_1}{a} = C \frac{2_1}{b} = C \frac{2_1}{d} \right) \quad (\text{рис. 60, а});$$

$$\text{V. } C \frac{2}{m} = A \frac{2}{m} = I \frac{2}{m} = F \frac{2}{m} \left(B \frac{2}{m} = A \frac{2}{m} = I \frac{2}{m} = F \frac{2}{m} \right);$$

$$\text{VI. } C \frac{2}{c} = A \frac{2}{a} = I \frac{2}{a} = I \frac{2}{c} = F \frac{2}{d} \left(B \frac{2}{b} = A \frac{2}{a} = I \frac{2}{a} = \right. \\ \left. = I \frac{2}{b} = F \frac{2}{d} \right) \quad (\text{рис. 60, б}).$$

По наименованию угла моноклинности (β или γ) можно судить, какой установки придерживается исследователь — классической или новой. Символ группы не указывает на это, если на позициях, не связанных с особым направлением, не поставлены единицы, последние, кроме того, позволяют различать группы, которые при разных установках могут получить один и тот же символ; так, символ $B \frac{2}{m}$ описывает как группу $C_{2h}^1 \left(B1 \frac{2}{m} 1 \right)$, так и группу $C_{2h}^3 \left(B11 \frac{2}{m} \right)$.

Моноклинные гемиздриа. Группы двух оставшихся классов получим, отбрасывая «лишние» элементы симметрии:



§ 6. ВЫВОД ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ГРУПП СРЕДНЕЙ КАТЕГОРИИ

Вывод пространственных групп тетрагональной сингонии (системы) и гексагональной подсингонии (подсистемы)

Голоэдрия тетрагональной сингонии и гексагональной подсингонии. В голоэдрических классах тетрагональной сингонии и гексагональной подсингонии порождающими элементами симметрии удобно считать три плоскости симметрии: горизонтальную, особое направление которой совпадает с главной осью 4 или $\bar{4}$ и $\bar{6}$ или 6 (Z —1-я позиция символа), и две вертикальные, пересекающиеся под углом $\frac{\alpha}{2}$, равным соответственно 45 и 30°; особое направление одной из них совпадает с горизонтальными координатными осями ($X=Y(=U)$ — 2-я позиция символа), другой — с диагональным (соответственно апофемальным) направлением (3-я позиция символа).

А. Тетрагональная сингония. Чтобы вывести гемисимморфные и асимморфные группы тетрагональной голоэдрии, достаточно в симморфных группах $P \frac{4}{m} mm$ и $I \frac{4}{m} mm$ плоскости каждой из трех позиций последовательно заменить на их возможные пространственные эквиваленты.

Из априори возможных горизонтальных плоскостей — m , n и a — последняя, будучи повторена любой осью 4-го порядка, даст плоскость b , а сосуществование параллельных плоскостей a и b создаст дополнительную трансляцию либо в центр базиса, если эти плоскости оказались на одном уровне (рис. 61, а), либо в центр объема, если они отстоят друг от друга на $\frac{1}{4} |\vec{T}_c|$ (рис. 61, б). В первом случае плоскости a и b повторены осью 4 или 4_2 , во втором — $4_1(4_3)$. Обратим внимание (рис. 61, в), что плоскость $a(b)$ базоцентрированной ячейки соответствует плоскости n в ячейке примитивной, поэтому при P -решетке возможными будут лишь плоскости m и n . При I -решетке $m(n)$ и $a(b)$; допустимость в этом случае плоскости $a(b)$ подтверждается еще и тем, что вдоль центрированной грани может проходить плоскость d , а горизонтальные плоскости $d(d')$ в F -ячейке это и есть плоскости $a(b)$ в ячейке I (рис. 61, г).

Вторая позиция символа при P -решетке может быть занята плоскостью любого типа: m , c , b^1 и n , тогда как при I -решетке число независимых плоскостей снижается за счет чередования m с n и c с b .

На 3-й позиции уже при P -решетке имеет место чередование m с b и c с n (см. рис. 39). При I -решетке центрированность диа-

¹ В средней категории вертикальную плоскость с горизонтальным скольжением обозначают буквой b .

гонального сечения даст, во-первых, каждую из чередующихся плоскостей m и b выполнять две функции ($m \equiv n$ и $b \equiv c$) и, во-вторых, сделает возможным возникновение алмазной плоскости. Резюмируя, запишем:

	1-я позиция	2-я позиция	3-я позиция
P -решетка	m, n	m, b, c, n	$m(b), c(n)$
I -решетка	$m(n), a(b)$	$m(n), c(b)$	$m \equiv n(c \equiv b)$ d

Символы всех голоэдрических групп с P -решеткой можно получить «перебором» четырех букв на 2-й позиции, двух букв на 3-й и, наконец, двух букв на 1-й позиции:

$$\begin{array}{cccc}
 P \frac{4}{m} mm & P \frac{4_2}{m} mc & P \frac{4}{n} mm & P \frac{4_2}{n} mc \\
 P \frac{4_2}{m} cm & P \frac{4}{m} cc & P \frac{4_2}{n} cm & P \frac{4}{n} cc \\
 P \frac{4}{m} bm & P \frac{4_2}{m} bc & P \frac{4}{n} bm & P \frac{4_2}{n} bc \\
 P \frac{4_2}{m} nm & P \frac{4}{m} nc & P \frac{4_2}{n} nm & P \frac{4}{n} nc
 \end{array}$$

Результирующая ось 4-го порядка будет поворотной, если порождающие вертикальные плоскости вообще не имеют вертикальной компоненты скольжения (mm, bm) или такую компоненту ($\vec{t}_{\parallel} = \vec{t}_c = \frac{\vec{T}_c}{2}$) имеют обе плоскости (cc, nc); если же компоненту $\vec{t}_c$ содержит лишь одна из плоскостей (cm, nm, mc и bc), то главная ось будет винтовой двухзаходной 4_2 (см., например, рис. 40, г).

Для групп с I -решеткой рассуждения несколько усложняются, так как плоскости даже разных позиций оказываются взаимозависимыми. Так, диагональная плоскость d с горизонтальной компонентой скольжения в $\frac{1}{4} \vec{T}_D$ (D — диагональ базисной грани I -ячейки) может пересекаться лишь с такой горизонтальной плоскостью, которая имеет вдоль этого диагонального направления такую же компоненту скольжения; «подходящей» оказывается лишь плоскость $a(b)$, но не $m(n)$ (как уже упоминалось, горизонтальная плоскость a в I -ячейке соответствует плоскости d в F -ячейке). Справедливо и обратное — горизонтальная плоскость a со своей диагональной компонентой скольжения в $\frac{1}{4} \vec{T}_D$ допускает перпендикулярно себе диагональную плоскость только с подобным же скольжением, т. е. плоскость d . При нарушении такой согласованности возникли бы диагональные горизонталь-

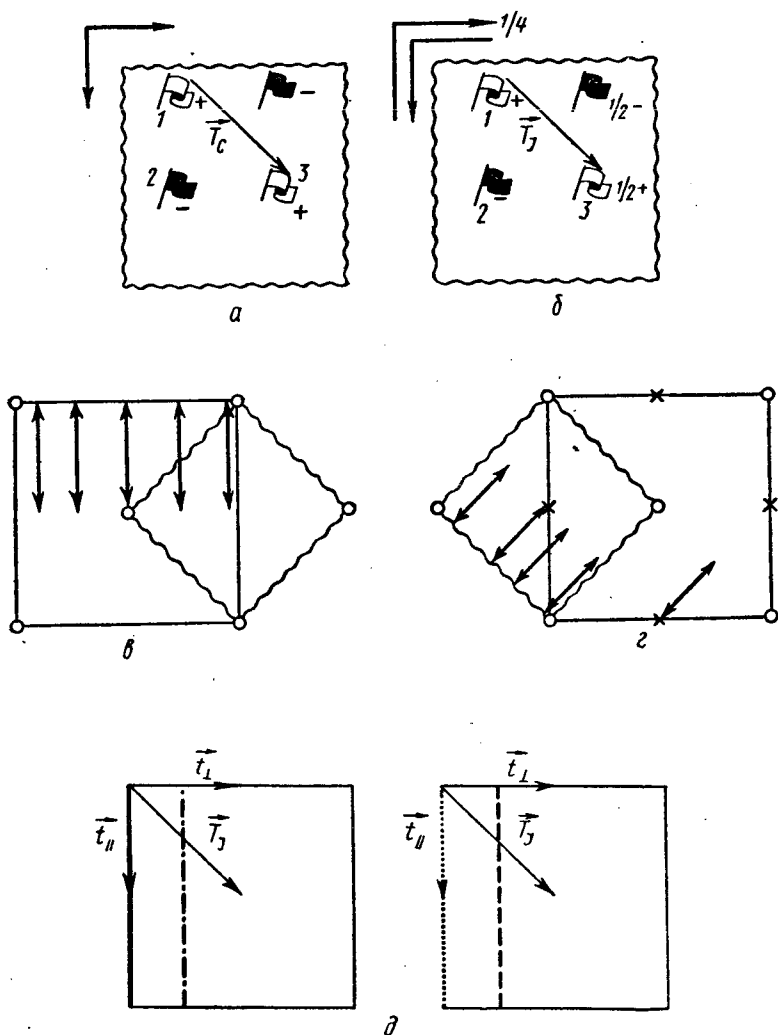


Рис. 61. К выводу федоровских групп тетрагональной голоэдри: а — при $a \equiv b$ возникнет

$$\vec{T}_C = \frac{\vec{T}_a + \vec{T}_b}{2} \left(a \times b = \frac{\vec{T}_a}{2} \times m \times m \times \frac{\vec{T}_b}{2} \right),$$

ячейка станет базоцентрированной (отражение фиг. 1 в плоскости a даст фиг. 2, которая после отражения в плоскости b перейдет в фиг. 3. Фигуры 1 и 3 связаны трансляционным вектором $\vec{T}_c$); б — при a (b) возникнет

$$\vec{T}_I = \frac{\vec{T}_a + \vec{T}_b + \vec{T}_c}{2} \left(a \times b = \frac{\vec{T}_a}{2} \times m' \times m'' \times \frac{\vec{T}_b}{2}, \text{ но } m' \times m'' = \frac{\vec{T}_c}{2} \right),$$

ные оси 2-го порядка с ненормальной величиной скольжения в $\frac{1}{4} \vec{T}$.

Эти взаимные ограничения сокращают число пространственных групп при I -решетке до четырех:

$$I \frac{4}{m} mm, \quad I \frac{4}{m} cm, \quad I \frac{4_1}{a} md, \quad I \frac{4_1}{a} cd.$$

Характер производной оси 4-го порядка (чередующиеся 4 и 4₂ при пересечении координатных $m(n)$ или $c(b)$ с диагональной $m \equiv n (b \equiv c)$ и чередующиеся 4₁ и 4₃ при пересечении тех же координатных m или c с диагональной плоскостью d) тоже может служить указанием на тип горизонтальной плоскости, совместимой с заданными вертикальными плоскостями. Так, энантиоморфная ось 4₁ не может сочетаться с перпендикулярной к ней плоскостью m (или n), так как, будучи «отражена» в этой плоскости, она потеряет свою «правизну», тогда как горизонтальная плоскость a «заставит» правую 4₁ чередоваться с левой 4₃, что неизбежно при I -решетке. С другой стороны, перпендикулярно к нейтральным осям 4 и 4₂, как уже отмечалось, может проходить лишь плоскость m или n , плоскость же a приведет к такому чередованию осей, при котором придется выбрать новую элементарную ячейку, а в этой новой ячейке плоскость a станет плоскостью n .

Б. Гексагональная подсингония. Вывод голоэдрических групп гексагональной подсингонии удобно строить по тому же плану, что и для тетрагональной сингонии, причем задача существенно упрощается потому, что в гексагональной подсистеме возможна лишь P -решетка, а также благодаря сокращению набора возможных плоскостей симметрии.

Так, горизонтальная плоскость может быть только зеркальной. Действительно трансляционный вектор предполагаемой плоскости скользящего отражения повторится по меньшей мере через 120°, т. е. одна и та же плоскость будет иметь скольжение $\vec{t}_a$, $\vec{t}_b$ и $\vec{t}_c$, что создаст новые трансляционные векторы, на-

ячейка станет объемноцентрированной (отражение фиг. 1 в плоскости a даст фиг. 2, которая после отражения в плоскости b перейдет в фиг. 3. Фигуры 1 и 3 связаны трансляционным вектором $\vec{T}_1$); в — переход от осей C -ячейки к осям ячейки P заставит называть плоскость a плоскостью n (стрелки показывают направление и величину скольжения); г — горизонтальная плоскость d F -ячейки становится в I -ячейке плоскостью a , ○ — узлы на высоте 0, × — узлы на высоте $\frac{1}{2} \vec{T}_c$; д — чередование плоскостей симметрии 2-й позиции в I -ячейке [$m(n)$ и $c(b)$]

правленные к серединам горизонтальных ребер ячейки ($\vec{T}_a$ и $\vec{T}_b$) и в центр базисной грани ($\vec{T}_c$); это заставит выбрать новую ячейку Бравэ с горизонтальным ребром, равным по абсолютной величине трансляционной компоненте этих плоскостей, т. е. ячейку, в которой горизонтальная плоскость оказывается зеркальной.

Кроме того, благодаря косоугольности ячейки, закономерности, характерные для диагональной (3-й) позиции P -решетки тетрагональной сингонии, распространяются в гексагональной подсингонии и на координатную (2-ю) позицию. Таким образом, вертикальные плоскости m чередуются с плоскостями b , а c — с n не только на 3-й, но и на 2-й позиции символа.

В результате вместо 16 пространственных групп тетрагональной голоэдриии при P -решетке приходим в гексагональной подсингонии лишь к четырем:

$$P \frac{6}{m} mm, P \frac{6}{m} cc, P \frac{6_3}{m} mc, P \frac{6_3}{m} ct.$$

Пространственные группы классов $\frac{4}{m} \left(\frac{6}{m} \right)$, $4mm(6mm)$, $\bar{4}(\bar{6})$

и $\bar{4}2m(\bar{6}m2)$. Пространственные группы гемиздрических и тетартэдрических классов средней категории с операциями 2-го рода легко получить как подгруппы голоэдрических групп. Так, автоматически появятся все пространственные группы классов $\frac{4}{m} \left(\frac{6}{m} \right)$ и $4mm(6mm)$, если в голоэдрических группах в первом случае отбросить вертикальные плоскости, а во втором — горизонтальную. При этом окажется, что точечной группе $\frac{4}{m}$

подчинены 4 пространственные группы с P -решеткой и 2 — с I -решеткой, а точечной группе $4mm$ — соответственно 8 и 4 пространственные группы. В гексагональной подсингонии число пространственных групп и в том и в другом классе равно четырем.

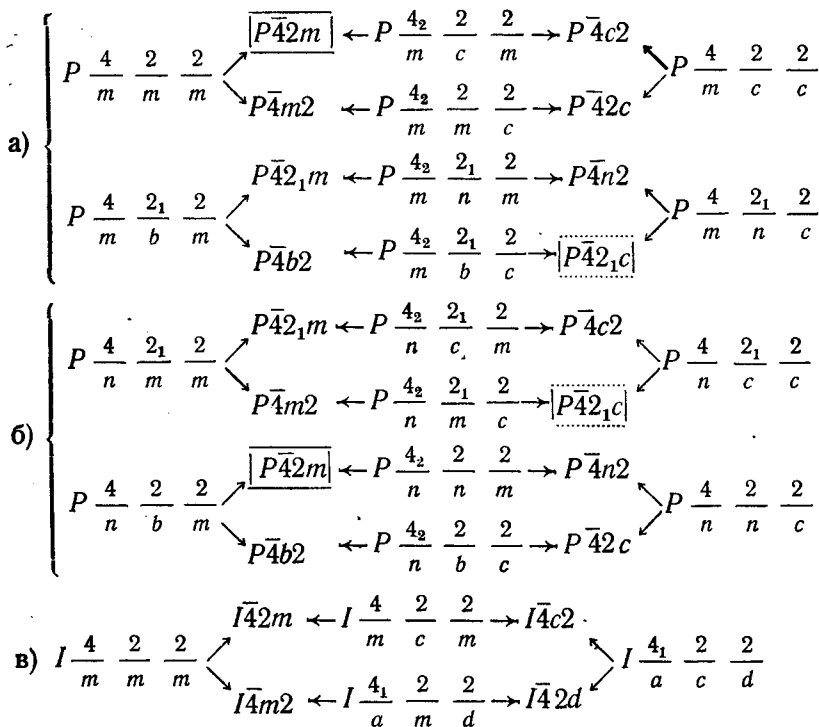
В классах C_{4i} и C_{3h} возможны только симморфные пространственные группы ($P\bar{4}$, $I\bar{4}$, $P\bar{6}$), так как инверсионные оси не имеют пространственных разновидностей.

Для классов $\bar{4}2m$ и $\bar{6}m2$ вывод пространственных групп путем отбрасывания лишних элементов несколько сложнее, так как каждая голоэдрическая группа способна потерять (оставаясь группой средней категории) либо плоскость 2-й позиции, либо 3-й; иными словами, каждая голоэдрическая группа (например,

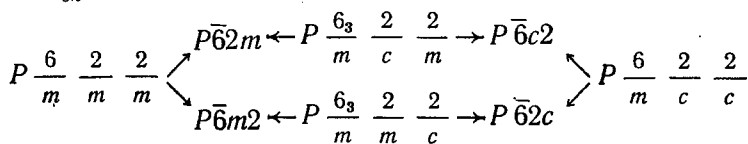
$P \frac{4}{m} mm = P \frac{4(\bar{4})}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$) порождает сразу две гемиздрические ($P\bar{4}2m$ и $P\bar{4}m2$). С другой стороны, как видно из схемы I (а и б), в тетрагональной сингонии каждая примитивная гемиздрическая группа может быть получена из четырех различных голоэдриче-

ских, поэтому в конечном счете 16 групп старшего класса дадут начало восьми группам младшего. Схема I (в) показывает также, что каждая объемноцентрированная гемиздрическая группа порождается лишь двумя голоэдрическими, поэтому групп младшего класса с I -решеткой столько же, сколько и старшего. То же имеет место и в гексагональной подсингонии (схема II).

I. Схема генезиса пространственных групп класса D_{2d} из групп класса D_{4h} .



II. Схема генезиса пространственных групп класса D_{3h} из групп класса D_{6h} .



Группы, возглавляемые симморфными $P \overline{4m2}$, $\overline{I4m2}$ ($P \overline{4c2}$, $P \overline{4b2}$, $P \overline{4n2}$, $\overline{I4c2}$), а также $P \overline{62m}$ ($P \overline{62c}$), представлены в аспектах, противоречащих строгим правилам классической кристаллографии (минералогии), по которым координатные оси X и Y в тетрагональной сингонии направлялись по поворотным осям

2-го порядка, а в гексагональной — по нормальям к плоскостям симметрии. Несмотря на фактическую необоснованность этих условий (ведь с кратчайшим трансляционным вектором в равной мере может совпадать как ось второго порядка, так и нормаль к плоскости), в угоду издавна сложившейся традиции соответствующие группы тетрагональной сингонии записываются в *C*- и *F*-аспектах ($P\bar{4}c2=C4_2c$, $I\bar{4}c2=F4_2c$), а гексагональной — в *H*-аспекте ($P\bar{6}2c=\bar{H}6c2$), рис. 62. Отметим также, что аспектами

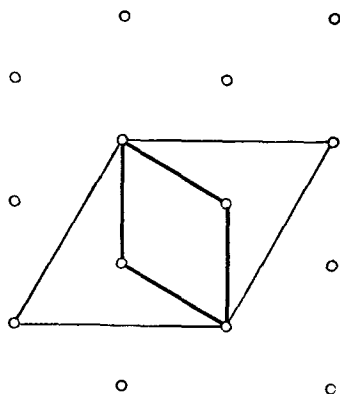


Рис. 62. *P*- и *H*-аспекты гексагональной примитивной решетки Бравэ

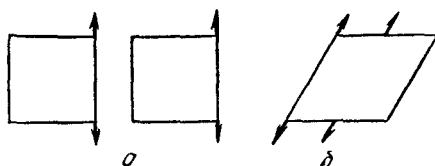


Рис. 63. Возможные позиции горизонтальных координатных осей 2-го порядка в тетрагональной (а) и гексагональной (б) примитивных ячейках

C, *F*, *H* пользуются иногда и в других классах; одна из причин этого — нежелание нарушать уже принятую по внешней форме установку, при которой горизонтальные оси оказались выбранными не по кратчайшим трансляционным векторам, а под углом 45° (соответственно 30°) к ним. Во 2-м издании Интернациональных таблиц (1952) аспекты *C*, *F* и *H* не используются, впрочем и в прежних Таблицах описание проводилось в границах *P*-, *I*- и *P*-гекс агональных ячеек, но повернутых на 45° (30°).

Пространственные группы классов 4(6) и 422(622). Изъятие «лишних» элементов симметрии — всех элементов симметрии 2-го рода — из голоэдрических пространственных групп приводит лишь к нейтральным осевым группам, поскольку группы энантиоморфные («левые» и «правые») не могут входить подгруппами в голоэдрию. Поэтому «прием отбрасывания», который в низшей категории универсален (оси 2-го порядка не могут быть энантиоморфными!), в средней и высшей категориях пригоден в полном объеме лишь для групп с непримитивной решеткой, так как последние из-за чередования левых и правых осей всегда нейтральны. Таким образом, сразу можем записать

$$\left. \begin{array}{l} I \frac{4}{m} mm \\ I \frac{4}{m} cm \end{array} \right\} I 4 \text{ и } I 422 \quad \left. \begin{array}{l} I \frac{4_1}{a} md \\ I \frac{4_1}{a} cd \end{array} \right\} I 4_1 \text{ и } I 4_1 22$$

Пространственные группы с *P*-решеткой Бравэ приходится выводить иным способом. Для классов C_4 и C_6 их символы легко записать, имея в виду разновидности соответствующих осей в дисконтиниуме: P_4 , P_{4_1} и P_{4_3} , P_{4_2} ; P_6 , P_{6_1} и P_{6_5} , P_{6_2} и P_{6_4} , P_{6_3} .

Для получения групп классов D_n надо к операциям каждой группы C_n добавить поворот вокруг оси 2-го порядка, перпендикулярной к главной оси. Будем считать добавляемую ось координатной; в тетрагональной сингонии координатные оси 2 и 2_1 независимы, в гексагональной подсингонии ось 2 всегда чередуется с 2_1 (позиции этих осей очевидны из рис. 63), соответственно в классе D_4 получим $4 \times 2 = 8$ пространственных групп (вдвое больше, чем в классе C_4), а в классе D_6 — 6 групп. Взаимную ориентацию координатных и диагональных (апофемальных) осей 2-го порядка определяет характер главной оси. Так, при поворотах главных осей (4 и 6) двойные оси пересекаются, при винтовых — они скрещиваются, находясь друг от друга на расстоянии $\frac{1}{4}\vec{T}$ (главные оси 4_2 и 6_3), либо на расстоянии $\frac{1}{6}\vec{T}$ (оси 6_2 и 6_4), либо на расстоянии $\frac{1}{8}\vec{T}$ (оси 4_1 и 4_3), либо, наконец, на расстоянии $\frac{1}{12}\vec{T}$ (оси 6_1 и 6_5).

Для тетрагональной сингонии пространственные группы осевых классов с *P*-решеткой Бравэ можно получить и более коротким путем — непосредственно из осевых групп с *I*-решеткой как их корни:

$$\begin{array}{l} \begin{array}{l} P_{4_1} \\ P_{4_2} \end{array} \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array} I 4 (4_2) 2 (2_1) 2 (2_1) \begin{array}{l} \rightarrow P_{422} \\ \rightarrow P_{4_2 1_2} \\ \rightarrow P_{4_2 2_2} \\ \rightarrow P_{4_2 2_1 2} \end{array} \\ \\ \begin{array}{l} P_{4_1} \\ P_{4_3} \end{array} \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array} I 4_1 (4_3) 2 (2_1) 2 (2_1) \begin{array}{l} \rightarrow P_{4_1 22} \\ \rightarrow P_{4_1 2_1 2} \\ \rightarrow P_{4_3 22} \\ \rightarrow P_{4_3 2_1 2} \end{array} \end{array}$$

Вывод пространственных групп тригональной подсингонии

В тригональной подсингонии к примитивной гексагональной решетке Бравэ (*P*) добавляется и непримитивная — дважды цент-

рированная (R). Кроме того, если в гексагональной подсингонии (главные оси 6 и $\bar{6}$) особое направление координатной позиции неизбежно сопровождается апофемальным особым направлением, то в тригональной подсингонии (главная ось 3 или $\bar{3}$) особые направления могут занимать лишь какую-нибудь одну позицию —

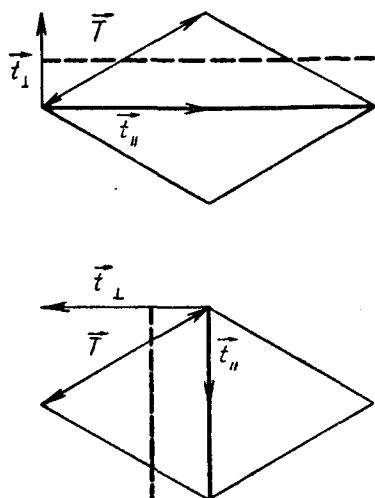


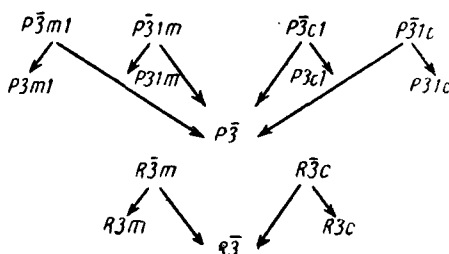
Рис. 64. Чередование координатных и апофемальных элементов симметрии в гексагональных ячейках

либо только координатную, либо только апофемальную. Симметрия P -решетки допускает как координатную, так и апофемальную ориентацию особых направлений, тогда как расположение узлов R -решетки предопределяет лишь координатную ориентацию особых направлений (апофемальные элементы симметрии размножат узлы, центрирующие ячейку, что приведет к P -решетке, см. стр. 21 и рис. 17).

В голоэдрическом классе в связи с этим окажутся три симморфные группы — $P\bar{3}m1$, $P\bar{3}1m$ и $R\bar{3}m$ — причем, чтобы завершить список групп этого класса, надо добавить всего три группы — $P\bar{3}c1$, $P\bar{3}1c$ и $R\bar{3}c$, поскольку как вдоль координатного особого направления (в решетках P и R), так и вдоль апофемального (в решетке P) имеет место чере-

дование плоскостей: $m(b)$ и $c(n)$ (рис. 64).

Голоэдрические пространственные группы можно использовать и для вывода младших групп тригональной подсингонии, имеющих операции 2-го рода (классы $3m$ и 3):



Получить все пространственные группы осевых классов (C_3 и D_3) путем «отбрасывания» элементов симметрии нельзя, причем, как и в случае классов $C_4(C_6)$ и $D_4(D_6)$, этот запрет касает-

ся лишь групп с P -решеткой, так как группы с R -решеткой всегда нейтральны (3_1 чередуются с 3_2 и с 3 за счет короткого трансляционного вектора, косо расположенного к главной оси). Таким образом, можно записать $R\bar{3}m \rightarrow R32 \rightarrow R3$.

Число групп класса C_3 с P -решеткой определяется числом возможных осей 3-го порядка, т. е. к нейтральной симморфной группе $P3$ добавятся две энантиоморфные — $P3_1$ и $P3_2$.

Переходя к P -группам класса D_3 , добавляем к каждой из трех только что выведенных групп горизонтальную ось 2-го порядка, не размножающую исходный осевой комплекс. Такая ось может быть как координатной, так и апофемальной, причем в обоих случаях ось 2 чередуется с 2_1 . Таким образом, кроме нейтральных симморфных групп — $P321$ и $P312$ — получим две пары энантиоморфных: $P3_121$ — $P3_221$ и $P3_112$ — $P3_212$.

Воспользоваться при выводе примитивных осевых групп тригональной подсингонии методом извлечения корней (снятия R -центрировки) можно лишь для тех групп, которые могут быть возведены в R -степень, т. е. таких, в которых не заняты апофемальные направления (запрещенные в R -решетке!). Так, легко получим

$$\begin{array}{ccccc} P3 & \swarrow & & \searrow & P321 \\ P3_1 & \leftarrow & R3.(3_1, 3_2) 2(2_1) & \rightarrow & P3_121 \\ P3_2 & \swarrow & & \searrow & P3_221 \end{array}$$

однако таким способом нельзя прийти к группам $P312$, $P3_112$ и $P3_212$.

В первом издании Интернациональных таблиц группы, в которых особые направления апофемальны, описывали в H -аспекте, избавляясь тем самым от единиц в символе: $P\bar{3}1c = H\bar{3}c$, $P312 = H32$...

Графики пространственных групп средней категории

Правила вычерчивания графиков продемонстрируем подробно на нескольких примерах.

Пространственная группа $P \frac{4_2}{n} bc$ (рис. 65). Изобразим две плоскости (b и c), пересекающиеся под углом 45° , и зададим $|\vec{T}_a| = |\vec{T}_b|$. Взаимодействие вертикальных плоскостей b и c ($b \times c = m \times \vec{t}_b \times m \times \vec{t}_c$) приведет к возникновению в центре квадрата, построенного на $\vec{t}_b$, оси 4_2 . Обратим внимание, что сосуществование осей 4_2 на всех четырех позициях (точки p, q, r, s , рис. 65, а) укоротило бы исходные трансляционные векторы $|\vec{T}_a| = |\vec{T}_b|$; запрещенными оказываются позиции p и r , так как взаимодействие оси, проходящей через такую точку, с плоско-

стью s породило бы недопустимую в этой группе координатную плоскость m .

Оконтурив ячейку по трансляционно идентичным осям 4_2 , раз-
множим вертикальные плоскости симметрии (особенно удобна
для этого «центральная» ось 4_2), а также нанесем диагональные
плоскости n , чередующиеся с s , и оси $2_z = 4_2 \times \vec{T}_a$.

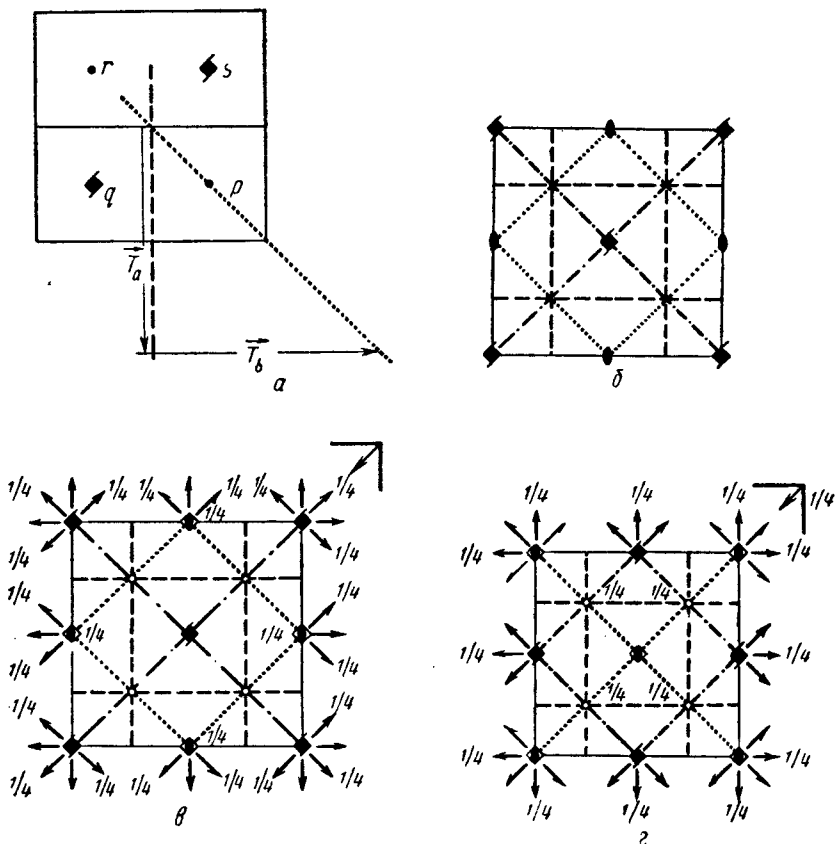


Рис. 65. К построению пространственной группы $P \frac{4_2}{n} bc$

Получив таким образом график группы $P4_2bc$ (рис. 65, б), до-
бавим горизонтальную плоскость $n = m \times \vec{T}_a \times \vec{T}_b$. Взаимодействие
ее с вертикальными плоскостями даст координатные и диаго-
нальные оси 2 и 2_1 , взаимодействие же плоскости n и 4_2 приведет
к возникновению оси $\bar{4}$. Обратим внимание, что в точечных груп-

пах $\frac{4}{m} m \bar{m}$ (и $\frac{4}{m}!$) оси 4 и $\bar{4}$ совпадают, тогда как в пространственных группах они расщепятся, если горизонтальная плоскость имеет трансляционную компоненту, причем ось $\bar{4}$ по законам взаимодействия оси 4-го порядка с трансляцией сместится в центр квадрата, построенного на скользящей компоненте плоскости. Особая точка оси $\bar{4}$, которая в этих точечных группах совпадает с центром инверсии, смещается в пространственных группах вдоль $\bar{4}$ (с уровня плоскости) под действием трансляционной компоненты оси 4-го порядка; величина смещения равна $1/2$ этой компоненты. Получив $\bar{4}$ со смещенной особой точкой (в нашем примере на высоту $\frac{1}{4} |\vec{T}_c|$), можем проверить правильность наших рассуждений, используя теорему « $L_2 \times P_{45^\circ} = L_4$ » (в нашем случае это, например, ось $\bar{4}$, проходящая через точку пересечения координатной оси 2 с диагональной плоскостью c).

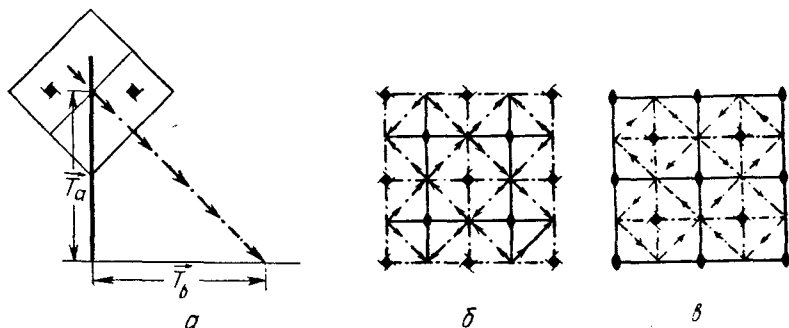


Рис. 66. К построению пространственной группы $I4_1md$

В заключение надо «расставить» центры инверсии; полезно вспомнить, что центр инверсии — результат взаимодействия оси 2-го (а не 4-го!) порядка, разумеется, и той, которая заключена в оси 4_2 , т. е. $2=4_2^2$ с перпендикулярной к ней плоскостью, поэтому в нашем случае центры инверсии окажутся на нулевом уровне (рис. 65, в).

Конкурирующими позициями для начала координат будут $\bar{4}, \frac{2}{m}$ и 222; преимущество отдано первой из них (рис. 65, г).

Пространственная группа $I4_1md$. Нанесем две пересекающиеся под углом 45° плоскости — m и d ($d = m \times \frac{1}{4} \vec{T}_D \times \frac{1}{4} \vec{T}_c$) и зададим $\vec{T}_a$. Результирующие четырехзаконные оси ($\vec{t}_{\parallel} = \frac{1}{4} \vec{T}_c$) окажут-

ся в центрах тех квадратов, построенных на скользящей компоненте плоскости d ($\vec{T}_\perp = \frac{1}{4} \vec{T}_D$), которые не пересечены зеркальной плоскостью (рис. 66, а). Ось 4-го порядка унаследует от плоскости d свою скользящую компоненту, поэтому действие оси («завинчивание» вдоль оси Z) и плоскости d (смещение вдоль оси Z) должны быть согласованными, что можно показать на графике, подчиняя направление «лопастей винта» оси 4-го порядка направлению стрелок плоскости d ¹. Обратим внимание, что порожденные оси оказались энантиоморфными — 4_1 и 4_3 . Это неудивительно, так как они связаны заданной зеркальной плоскостью m (и $\vec{T}_I$!).

Выбрав временно в одной из осей начало координат, нанесем оси, трансляционно идентичные исходным, а также центральную ось ($L_{4\text{исх}} \times \vec{T}_a = L_{4\text{центр}}$). Размножая осями плоскости m и d , особое внимание обратим на направление стрелок в последних. Затем получим плоскости n , чередующиеся с m , а также оси $2_z = m_x \times m_y$

$$\left(\text{или } 4_1^2 \times \vec{T}_I \left(= \frac{\vec{T}_c}{2} \times \frac{\vec{T}_D}{2} \right) = \left(2_1 \times \frac{\vec{T}_c}{2} \right) \times \frac{\vec{T}_D}{2} = 2 \left[\frac{\vec{T}_D}{4} \right], \right.$$

рис. 66, б).

Наконец, в точке на оси 2_z (комплекс $mm2$) выберем начало координат (рис. 66, в).

Построение графиков групп гексагональной сингонии значительно проще, так как во всех случаях в качестве порождающих можно выбрать элементы симметрии без горизонтального скольжения, которое смещало бы главную ось, т. е. отдать предпочтение плоскости m , а не b , c , а не n , оси 2 , а не 2_1 . Это позволит сразу оконтурить ячейку, поставив главные оси в ее вершины.

При построении графиков надо учитывать взаимодействие $\vec{T}_\perp$

¹ Заметим, что в родственной группе $I4_1cd$ скользящая компонента винтовой оси унаследована от обеих порождающих плоскостей, она равна

$$\frac{1}{2} \vec{T}_c + \frac{1}{4} \vec{T}_c = \frac{3}{4} \vec{T}_c \text{ и } \frac{1}{2} \vec{T}_c - \frac{1}{4} \vec{T}_c = \frac{1}{4} \vec{T}_c,$$

поэтому направление лопастей винта осей противоположно направлению стрелок плоскостей d :



не только с главной осью, но и со степенями ее операций, например $(6_3)^3 = 2_1$, $(6_3)^2 = 3$, $(\bar{3})^2 = 3$, $(\bar{3})^3 = \bar{1}$.

Пространственная группа $P6_22$. Поставив в вершины ячейки оси 6_2 , нанесем $3_2 = 6_2^2$ и $2 = 6_2^3$, проходящие через центры тригональных призм и середины горизонтальных ребер ячейки соответственно.

Координатная ось 2-го порядка, например 2_x , заданная на нулевом уровне, повторится осью 6_2 на уровне $\frac{1}{3}(2_u)$ и $\frac{2}{3}(2_y)$, т. е. $2_{x000} \rightarrow 2_{00u} \frac{1}{3} \rightarrow 2_{0y0} \frac{2}{3}$. Таким же образом $2_{x00} \frac{1}{2} \rightarrow 2_{00u} \frac{5}{6} \rightarrow 2_{0y0} \frac{1}{6}$.

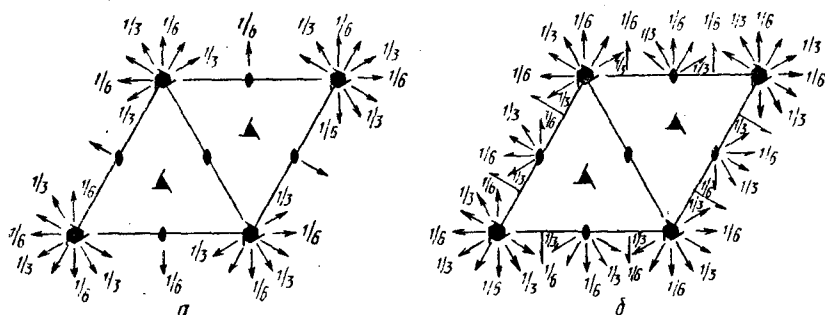


Рис. 67. К построению пространственной группы $P6_22$

Взаимодействие двухзаходной оси 6-го порядка и перпендикулярной к ней оси 2 (координатной) даст новую ось второго порядка (апофемальную), расположенную под углом 30° к исходной и поднятую на $\frac{1}{6}\vec{T}$ в направлении вращения оси (рис. 67, а).

Обратим внимание, что оси 2_z должны проходить через точку пересечения двух взаимно перпендикулярных осей 2-го порядка, а ось 3_2 — совпадать с перпендикуляром, пересекающим все три скрещивающиеся апофемальные оси 2-го порядка.

График в окончательном виде (рис. 67, б) включает также оси $2_1 = 2 \times \vec{T}_{гор}$.

Пространственная группа $R\bar{3}m$. Начертив контуры гексагональной ячейки и поместив оси $\bar{3}$ в ее вершины, нанесем также оси $\bar{3}$, трансляционно идентичные вершинным; через них и пройдут координатные зеркальные плоскости. Как уже упоминалось, вертикальные плоскости m в гексагональной ячейке чередуются с плоскостями b за счет взаимодействия с трансляционными векторами $\vec{T}_a$ (рис. 68, а). Однако плоскости m взаимодействуют и со

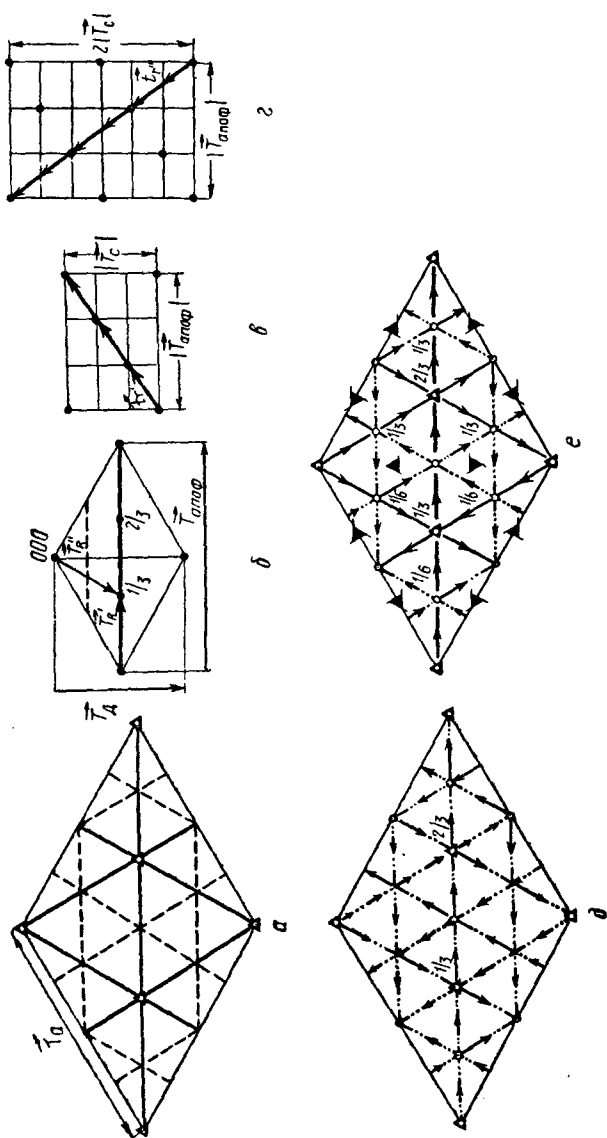


Рис. 68. К построению пространственной группы $R\bar{3}m$

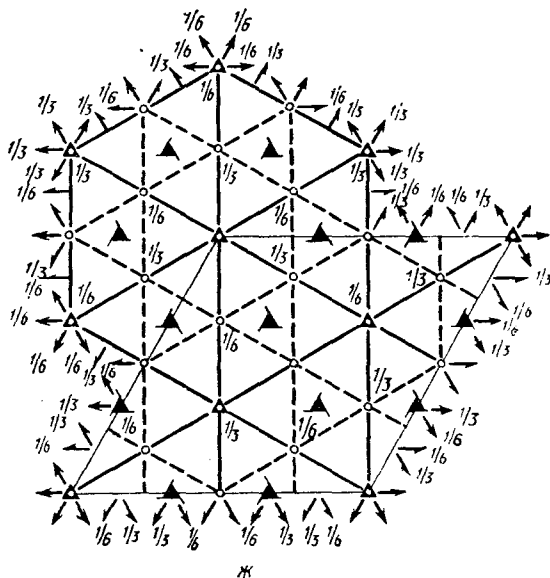


Рис. 68 ж. График пространственной группы $R\bar{3}m$

специфическими для R -решетки векторами $\vec{T}_R$ (рис. 68, б). Наклонный вектор $\vec{T}_{R'} = \vec{T}_{100} \rightarrow \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3}$, лежащий в зеркальной плоскости, заставит эту плоскость одновременно работать и как клиноплощадь с компонентами скольжения, равными $\frac{1}{3} \vec{T}_{\text{аноф}}$ и $\frac{1}{3} \vec{T}_c$. Как у любой клиноплощади, совпадающей с зеркальной плоскостью, величина скольжения равна целому трансляционному вектору, т. е. скольжение происходит вдоль узлового ряда $0 \rightarrow \frac{1}{3} \rightarrow \frac{2}{3} \rightarrow 0$. Обозначим такую плоскость r' (рис. 68, в).

Плоскости типа r' не единственные клиноплощади в группе $R\bar{3}m$ (и $R3m$). Взаимодействие зеркальной плоскости с $\vec{T}_R$, направленным косо по отношению к ней ($\vec{T}_{R''} = \vec{T}_{000} \rightarrow \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3}$), даст клиноплощадь с вертикальной компонентой скольжения в $\frac{1}{3} \vec{T}_c$ и горизонтальной в $\frac{1}{6} \vec{T}_{\text{аноф}}$, совпадающую с плоскостью b . Действительно,

$$\vec{T}_{R''} + \frac{1}{6} \vec{T}_{\text{аноф}} - \frac{1}{2} \vec{T}_d - \frac{1}{3} \vec{T}_c = 0$$

— короткая диагональ горизонтального сечения ячейки), т. е.

$$\vec{T}_{R''} = \frac{1}{3} \vec{T}_c - \frac{1}{6} \vec{T}_{\text{апоф}} + \frac{1}{2} \vec{T}_d;$$

значит,

$$m \times \vec{T}_{R''} = m \times \frac{1}{3} \vec{T}_c \times \frac{1}{6} \vec{T}_{\text{апоф}} \times \frac{1}{2} \vec{T}_d = r'' \left[\frac{1}{4} \vec{T}_d \right],$$

т. е. r'' , смещенную на $\frac{1}{4} \vec{T}_d$ относительно плоскости m . Скольжение в этой плоскости направлено вдоль узлового ряда, определяемого трансляционным вектором, вдвое превышающим компоненту скольжения плоскости, а именно вдоль ряда $0 \rightarrow \frac{2}{3} \rightarrow \frac{4}{3} \rightarrow 0$, т. е. вдоль одной из диагоналей сдвоенного по высоте центрированного сечения ячейки (рис. 68, г).

Отметим, что скольжение у плоскостей r' и r'' происходит вдоль диагонали центрированного, вернее, дважды центрированного сечения ячейки и в этом смысле они близки к алмазным, поэтому для их графического изображения (рис. 68, д) можно использовать те же значки — штрих-пунктир со стрелками (напомним, что в направлении стрелок вертикальная компонента скольжения возрастает). Однако, в то время как алмазные клиноплощности со скольжением вдоль одной диагонали чередуются с плоскостями, скольжение в которых совершается по противоположной диагонали, здесь это невозможно, так как в каждом случае (r' и r'') отсутствует равноценный узловой ряд (!).

Изобразив на графике плоскости, нанесем элементы симметрии, полученные как результат взаимодействия компонент оси $\bar{3}$ (степеней ее операций) с основными векторами решетки ($\vec{T}_a, \vec{T}_b, \vec{T}_c, \vec{T}_R$). Производные центры инверсии будут располагаться на серединах всех основных трансляционных векторов, т. е. на высотах $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{5}{6}, \frac{1}{6}, \frac{2}{3}$ (на графике указывают высоты нижней половины ячейки), тогда как ось $\bar{3}$, вобрав в себя вертикальную трансляционную компоненту вектора $\vec{T}_R$, равную $\frac{1}{3} \vec{T}_c$, превратится в ось 3_1 (и $3_{-1}=3_2$), смещенную в центр треугольника, стороной которого служит горизонтальная компонента вектора $\vec{T}_R$, равная $\frac{1}{3} \vec{T}_{\text{апоф}}$. Тип винта оси (правый или левый) безошибочно подскажут высоты узлов $\left(0, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}\right)$, расположенных по спирали вокруг винтовой оси. То же подтверждается и направлением скольжения (стрелками) клиноплощностей r' или r'' ,

так как именно они во взаимодействии с m создают оси 3_1 и $3_{-1}=3_2$, передавая им свою вертикальную компоненту скольжения (сравни с группой 14_1md , стр. 88). Обратим внимание, что винтовые оси 3_1 находятся в общем центре малых и больших треугольников со сторонами, равными соответственно $\frac{1}{6}\vec{T}_{\text{апоф}}$ (горизонтальная компонента плоскости r'') и $\frac{1}{3}\vec{T}_{\text{апоф}}$ (горизон-

тальная компонента скольжения r'), оси «невинтовые» — $\bar{3}$ — попали внутрь шестиугольников из плоскостей r'' , причем те его вершины, в которых сходятся стрелки, чередуются с вершинами, из которых они исходят (рис. 68, е, сравни с графиком группы $Fdd2$, стр. 60).

Чтобы завершить построение графика, нанесем горизонтальные поворотные оси 2-го порядка, которые пройдут через центры инверсии перпендикулярно к плоскостям m , а также оси 2_1 , чередующиеся с 2 (рис. 68, ж).

Пространственная группа $R\bar{3}c$. Не останавливаясь подробно на правилах построения графика этой группы, отметим лишь наиболее важные ее особенности.

В группе $R\bar{3}c$ (и $R3c$) с вектором $\vec{T}_R$ взаимодействует уже не зеркальная плоскость, а плоскость c с вертикальной компонентой скольжения $\frac{1}{2}\vec{T}_c$, и поэтому совпадающая с ней клиноплоскость r''' ($r''' \equiv c$) при той же, что и у r' , горизонтальной компоненте в $\frac{1}{3}\vec{T}_{\text{апоф}}$ имеет иную вертикальную компоненту скольжения равную $\frac{1}{6}\vec{T}_c \left(\frac{1}{3}\vec{T}_c + \frac{1}{2}\vec{T}_c = \frac{5}{6}\vec{T}_c \right)$ — рис. 69, а. Таким образом, направление скольжения в плоскости r''' совпадает с узловым рядом $0 \rightarrow \frac{1}{3} \rightarrow \frac{2}{3} \rightarrow 0$, т. е. с диагональю сдвоенного по горизонтали централизованного сечения ячейки (рис. 69, б).

Другая клиноплоскость группы — r'''' (она совпадает с плоскостью n ($r'''' \equiv n$), с которой чередуется c) также отличается от соответствующей плоскости группы $R\bar{3}m$ своей вертикальной компонентой, равной $\frac{1}{6}\vec{T}_c \left(\frac{1}{2}\vec{T}_c - \frac{1}{3}\vec{T}_c = \frac{1}{6}\vec{T}_c \right)$ при горизонтальной компоненте в $\frac{1}{6}\vec{T}_{\text{апоф}}$. Таким образом, скольжение в плоскости r'''' направлено вдоль узлового ряда $\left(0 \rightarrow \frac{1}{3} \rightarrow \frac{2}{3} \rightarrow 0 \right)$, совпадающего с диагональю дважды централизованного сечения ячейки (рис. 69, в).

Каждая из винтовых осей (3_1 и $3_{-1}=3_2$) группы $R\bar{3}c$ получает свою вертикальную компоненту скольжения сразу от двух плоскостей — r''' и c или r'''' и c :

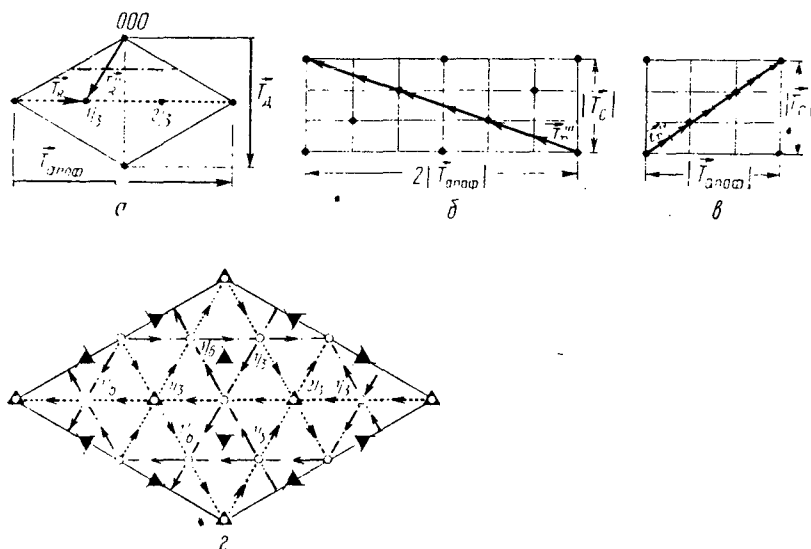


Рис. 69. К построению пространственной группы $R\bar{3}c$

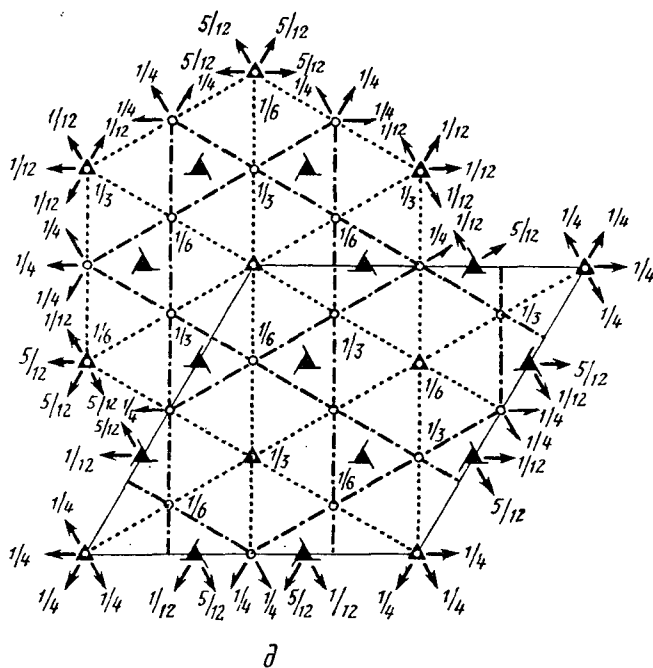


Рис. 69д. График пространственной группы $R\bar{3}c$

$$\frac{1}{6} \vec{T}_c + \frac{1}{2} \vec{T}_c = \frac{1}{3} \vec{T}_c \text{ или } \frac{1}{6} \vec{T}_c + \frac{1}{2} \vec{T}_c = \frac{2}{3} \vec{T}_c, \text{ поэтому}$$

на графике лопасти винта осей 3_1 и 3_2 будут направлены навстречу (!) «стрелкам» плоскостей r''' и r'''' , окружающих по треугольнику эти оси (рис. 69, г) ¹. На рис. 69, д показан график группы $R\bar{3}c$.

Обратим внимание, что плоскости с укороченной компонентой скольжения ($\vec{t} < \frac{D}{2}$) типа r оказываются постоянными спутниками плоскостей $m(b)$ и $c(n)$ не только в гексагональных R -группах, но и в группах кубической системы, все решетки которой можно представить как частные случаи R -решетки.

К общим правилам выбора начала координат (см. стр. 53) в пространственных группах средней категории можно добавить следующее.

Тетрагональная сингония.

1. Равноценные тетрагональные комплексы $\frac{4}{m}$, 422 и $\bar{4}2m$ записаны в порядке их предпочтения (всегда желательно иметь в начале координат центр инверсии).

2. При прочих равных условиях тетрагональный комплекс предпочтительнее любого другого, так $\bar{4}2m$ подавляет mmm , $\bar{4} — 222$ или $\frac{2}{m}$, однако во всех случаях, когда $2 = 4_2^2$, комплекс расценивается как тетрагональный, так $mmm = \frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{4_2^2}{m}$ или $\frac{2}{m} = \frac{4_2^2}{m}$ получают преимущество соответственно перед $\bar{4}2m$ (пространственная группа $P \frac{4_2}{m} nm$) и $\bar{4}$ (пространственная группа $P \frac{4_2}{m}$). Даже $2_1 = (4_1)^2$ или $(4_3)^2$ одерживает верх над «чистой» 2_1 .

Гексагональная сингония.

1. Из конкурирующих комплексов для точки 000 предпочитают $\bar{3}m$ в ущерб $\bar{6}m2$ (центр инверсии!), таким же образом точку 32 — точке $\bar{6}$ и $\bar{3}$ — точке 32^2 .

2. Как и в тетрагональной сингонии $(6_3^2) = 3$, $(6_3^3) = 2$ и даже $(6_1)^3 = 2_1$ подавляют «чистые» 3 , 2 и 2_1 .

3. Из осей 3 предпочитают те, через которые проходят плоскости, даже не уменьшающие числа степеней свободы ($P\bar{3}1c$).

¹ То же имеет место и в родственной группе тетрагональной сингонии — $I4_1cd$ (см. список на стр. 88).

² В старых изданиях Интернациональных таблиц (до 1952 г.) на графиках групп $P\bar{3}1c$, $P\bar{3}c1$ и $R\bar{3}c$ начало координат выбрано не в $\bar{3}$, а в 32 , однако для групп $P\bar{3}c1$ и $R\bar{3}c$ описание ошибочно отнесено к началу в точке $\bar{3}$.

Вывод пространственных групп кубической системы

Классы кубической сингонии распадаются на два семейства — с координатными осями 2-го порядка в первом и осями четвертого порядка (поворотными и инверсионными) во втором. Классы 1-го семейства тесно связаны с ромбическими классами, 2-го — с тетрагональными.

Введение оси 3-го порядка, равнонаклонной к координатным особым направлениям ромбического класса, делает оси X , Y , Z эквивалентными, т. е. кубизирует класс: $mmm \rightarrow m\bar{3}$, $222 \rightarrow 23$.

Добавление оси 3-го порядка к элементам симметрии тетрагональных классов делает эквивалентными все три координатные плоскости ($m_x = m_y$ и m_z), а координатные двойные оси повышает до четверных ($2_x = 2_y \rightarrow 4_x = 4_y$ или $\bar{4}_x = \bar{4}_y$), отождествляя их с 4_z ($\bar{4}_z$); при этом диагональные оси и плоскости размножаются¹.

Таким образом, $\frac{4}{m} m\bar{m} = \frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m} \rightarrow \frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m} = m\bar{3}m$, $422 \rightarrow 432$, $\bar{4}2m \rightarrow \bar{4}3m$.

Так же можно получить и пространственные группы кубической сингонии из ромбических и тетрагональных. Очевидно, что допустима кубизация лишь тех ромбических групп, в которых координатные особые направления одинаковы, т. е. преобразуются друг в друга осью 3-го порядка. Из тетрагональных групп до кубических могут быть повышены те, в которых имеющиеся координатные плоскости одинаковы ($P_x (= P_y) = P_z$), а оси 2-го порядка представляют собой степени координатных осей 4-го порядка

$$(2 = 4^2 = \bar{4}_2^2 = \bar{4}^2; 2_1 = 4_1^2 = \bar{4}_3^2).$$

Пространственные группы классов $m\bar{3}$ (T_h) и 23 (T). Для получения кубических групп класса $m\bar{3}$ исходными могут служить пространственные группы класса mmm . Очевидна кубизация следующих групп ромбической голоэдри: $Pmmm$, $Pnnn$, $Immm$, $Fmmm$ и $Fddd$. Анализируем и те группы, у которых скольжение в каждой из трех плоскостей параллельно одной координатной оси.

¹ Результат размножения диагональных осей 2-го порядка и плоскостей симметрии осью 3-го порядка можно записать с помощью знака круговой перестановки: $2_{[110]} \rightarrow 2_{[\bar{1}\bar{1}0]} \rightarrow 2_{[1\bar{1}0]}$ и $m_{(110)} \rightarrow m_{(\bar{1}\bar{1}0)} \rightarrow m_{(1\bar{1}0)}$, что означает

$$2_{xy} (= 2_{[110]}) \rightarrow 2_{yz} (= 2_{[011]}) \text{ и } 2_{xz} (= 2_{[101]});$$

$$2_{x\bar{y}} (= 2_{[1\bar{1}0]}) \rightarrow 2_{\bar{y}z} (= 2_{[\bar{0}\bar{1}1]} = 2_{[0\bar{1}\bar{1}]}) \text{ и } 2_{x\bar{z}} (= 2_{[1\bar{0}1]});$$

$$m_{x\bar{y}} (= m_{(1\bar{1}0)}) \rightarrow m_{\bar{y}z} (= m_{(\bar{0}\bar{1}1)}) \text{ и } m_{x\bar{z}} (= m_{(1\bar{0}1)});$$

$$m_{xy} (= m_{(110)}) \rightarrow m_{yz} (= m_{(011)}) \text{ и } m_{xz} (= m_{(101)} = m_{(\bar{1}0\bar{1})}).$$

натной оси; это $Pbca$, $Ibca$ и $Pcca$. Пригодны в этом смысле лишь первые две группы: в них трансляционные компоненты всех трех плоскостей взаимно перпендикулярны и переводятся друг в друга при повороте вокруг оси 3-го порядка, в группе $Pcca$ это невозможно, поскольку трансляционные компоненты двух плоскостей параллельны одной и той же координатной оси. Таким образом получили 7 пространственных групп класса $m\bar{3}$:

$$Pmmm \rightarrow Pm\bar{3}$$

$$Pnnn \rightarrow Pn\bar{3}$$

$$Pbca \rightarrow Pa\bar{3}$$

$$Immm \rightarrow Im\bar{3}$$

$$Ibca \rightarrow Ia\bar{3}$$

$$Fmmm \rightarrow Fm\bar{3}$$

$$Fddd \rightarrow Fd\bar{3}$$

Асимморфные группы $Pa\bar{3}$ и $Ia\bar{3}$ унаследовали от ромбических непересекающиеся одноименные оси 2-го порядка, следовательно, в этих группах не могут пересекаться и оси 3-го порядка. Действительно, пересекаясь, оси 3-го порядка, порождали бы проходящие через точку их пересечения оси 2-го порядка.

Пространственные группы класса $2\bar{3}$ можно получить либо как подгруппы пространственных групп класса $m\bar{3}$, либо непосредственно, кубизацией тех ромбических групп класса $22\bar{2}$, в которых вдоль трех координатных направлений проходят одинаковые оси:

$$Pm\bar{3} = P \frac{2}{m} \bar{3} \rightarrow P2\bar{3} \leftarrow P22\bar{2}$$

$$Pn\bar{3} = P \frac{2}{n} \bar{3} \rightarrow P2\bar{3} \leftarrow P22\bar{2}$$

$$Pa\bar{3} = P \frac{2_1}{a} \bar{3} \rightarrow P2_1\bar{3} \leftarrow P2_12_12_1$$

$$Im\bar{3} = I \frac{2(2_1)}{m} \bar{3} \rightarrow I2\bar{3} \leftarrow I22\bar{2}$$

$$Ia\bar{3} = I \frac{2_1(2)}{a} \bar{3} \rightarrow I2_1\bar{3} \leftarrow I2_12_12_1$$

$$Fm\bar{3} = F \frac{2(2_1)}{m} \bar{3} \rightarrow F2\bar{3} \leftarrow F22\bar{2}$$

$$Fd\bar{3} = F \frac{2(2_1)}{d} \bar{3} \rightarrow F2\bar{3} \leftarrow F22\bar{2}$$

Пространственные группы классов $m\bar{3}m$ (O_h) и $\bar{4}3m$ (T_d). Пространственные группы кубической голоэдри и получают из тех пространственных групп тетрагональной голоэдри, в которых плоскости 1-й и 2-й позиций символа одинаковы. Среди групп с P -решеткой таких лишь 4 из 16:

$$P \frac{4}{m} mm \rightarrow Pm\bar{3}m$$

$$P \frac{4_2}{m} mc(n) \rightarrow Pm\bar{3}n$$

$$P \frac{4_2}{n} nm \rightarrow Pn\bar{3}m$$

$$P \frac{4}{n} nc(n) \rightarrow Pn\bar{3}n.$$

Обратим внимание, что на диагональной позиции из двух чередующихся плоскостей c и n в символ тетрагональной группы вписывают более простую c , тогда как в кубической сингонии более естественна n как не изменяющая своего наименования при повороте вокруг тройной оси.

Тетрагональные группы с I -решеткой служат основой для кубических групп как с I -решеткой, так и с F -решеткой. С главным особым направлением (Z) в первом случае надо отождествить побочные координатные особые направления ($X=Y$), во втором — диагональные. Для кубизации по первому типу пригодны две группы из четырех, а по второму — все четыре группы:

$$Im\bar{3}m \leftarrow I \frac{4}{m} mm = F \frac{4}{m} mm \rightarrow Fm\bar{3}m$$

$$I \frac{4}{m} cm = F \frac{4}{m} mc \rightarrow Fm\bar{3}c$$

$$I \frac{4_1}{a} md = F \frac{4_1}{d} dm \rightarrow Fd\bar{3}m$$

$$Ia\bar{3}d \leftarrow I \frac{4_1}{a} cd = F \frac{4_1}{d} dc \rightarrow Fd\bar{3}c.$$

Гемиедрические группы класса T_d можно получить либо как подгруппы голоэдрических групп, либо непосредственно, кубизацией групп класса D_{2d} . Так, при P -решетке

$$\begin{array}{l} Pm\bar{3}m \searrow \\ Pn\bar{3}m \nearrow \end{array} P\bar{4}3m \leftarrow P\bar{4}2m$$

$$\begin{array}{l} Pm\bar{3}n \searrow \\ Pn\bar{3}n \nearrow \end{array} P\bar{4}3n \leftarrow P\bar{4}2n.$$

Та же схема позволяет получить группы с I - и F -решетками Бравэ:

$$Im3m \rightarrow I\bar{4}3m \leftarrow I\bar{4}2m$$

$$Ia3d \rightarrow I\bar{4}3d \leftarrow I\bar{4}2d$$

$$\begin{array}{l} Fm3m \\ Fd3m \end{array} \rightarrow F\bar{4}3m \leftarrow F\bar{4}2m = I\bar{4}m2$$

$$\begin{array}{l} Fm3c \\ Fd3c \end{array} \rightarrow F\bar{4}3c \leftarrow F\bar{4}2c = I\bar{4}c2.$$

Группы с F -решеткой можно получить также кубизацией групп, возглавляемых симморфной $P\bar{4}m2$:

$$\begin{array}{l} P\bar{4}m2 = C\bar{4}2m \\ P\bar{4}n2 = C\bar{4}2n \end{array} \rightarrow F\bar{4}3m$$

$$\begin{array}{l} P\bar{4}c2 = C\bar{4}2c \\ P\bar{4}b2 = C\bar{4}2b \end{array} \rightarrow F\bar{4}3c.$$

Постранственные группы класса 432(О). Как уже говорилось (стр. 82), из голоэдрических пространственных групп можно получить лишь нейтральные осевые группы, и прежде всего все группы с непримитивными решетками Бравэ:

$$Im3m = I \frac{4(4_2)}{m} \bar{3} \frac{2}{m} \rightarrow I4(4_2)32 = I432$$

$$Ia3d = I \frac{4_1(4_3)}{a} \bar{3} \frac{2}{d} \rightarrow I4_1(4_3)32 = I4_132$$

$$\begin{array}{l} Fm3m = F \frac{4(4_2)}{m} \bar{3} \frac{2}{m} \\ Fm3c = F \frac{4(4_2)}{m} \bar{3} \frac{2}{c} \end{array} \rightarrow F4(4_2)32 = F432$$

$$\begin{array}{l} Fd3m = F \frac{4_1(4_3)}{d} \bar{3} \frac{2}{m} \\ Fd3c = F \frac{4_1(4_3)}{d} \bar{3} \frac{2}{c} \end{array} \rightarrow F4_1(4_3)32 = F4_132.$$

Группы с P -решеткой, среди которых будут и энантиоморфные, производятся из тетрагональных групп класса D_4 , причем из восьми групп кубизированы могут быть лишь четыре:

$$P422 \rightarrow P432$$

$$P4_222 \rightarrow P4_232$$

$$P4_12_12 \rightarrow P4_132$$

$$P4_32_12 \rightarrow P4_332.$$

Тот же путь пригоден и для групп с непримитивными решетками Браве:

$$I432 \leftarrow I422 = F422 \rightarrow F432$$

$$I4_132 \leftarrow I4_122 = F4_122 \rightarrow F4_132.$$

Графики пространственных групп кубической сингонии

Обозначения элементов симметрии в ориентации, характерной только для кубических групп, приведены на рис. 70. Значок, символизирующий наклонные оси 3-го (рис. 70, а) и 2-го (рис. 70, б) порядков, ставится в той точке на нулевом уровне, из которой выходит ось, направленная вверх. Инверсионные оси 4-го порядка фиксируются своей особой точкой (рис. 70, в), но вместо маловыразительной «точки» изображают «зеркало» ($\bar{4} = \bar{4}!$). Дробь около зеркала — высота особой точки. Пересечение осей 4-го порядка, а следова-

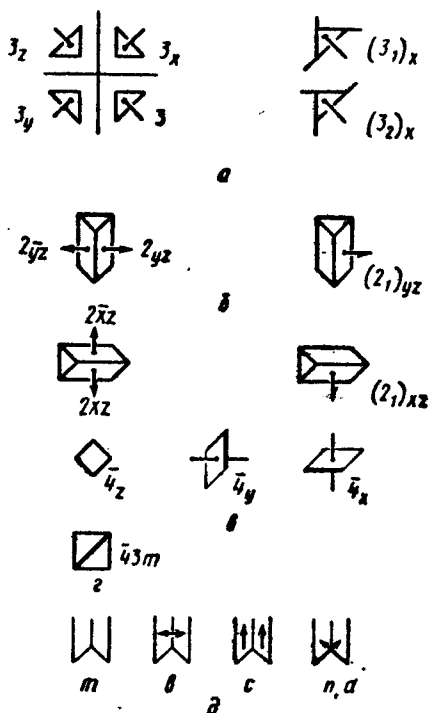


Рис. 70. Обозначение элементов симметрии в ориентации специфической для кубической системы: а — наклонные оси 3-го порядка; б — наклонные оси 2-го порядка; в — инверсионные оси 4-го порядка; г — пересечение $\bar{4}_x$, $\bar{4}_y$ и $\bar{4}_z$ (т. е. $\bar{4}3m$); д — наклонные плоскости симметрии

тельно, и элементов симметрии комплекса $\bar{4}3m$ в одной точке, отмечают квадратом, перечеркнутым одной диагональю (рис. 70, г).

Значок для изображения наклонных диагональных плоскостей (рис. 70, д) представляет собой часть двускатной «крыши», конек которой — линия пересечения двух плоскостей — находится на нулевом уровне (рис. 71).

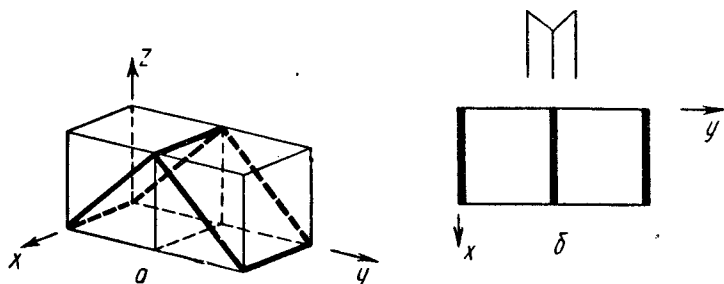


Рис. 71. Генезис условного обозначения наклонных плоскостей симметрии

При построении графика кубической группы исходим из графика соответствующей ромбической или тетрагональной группы.

Позицию для кубизирующей оси 3-го порядка выбирают таким образом, чтобы ось эта не размножала координатные особые направления (и центры инверсии), а лишь отождествляла их, при этом особое внимание надо обращать на взаимное расположение отождествляемых осей.

Пространственная группа

Р_{а3}. На графике исходной группы $Pbca$, где $|\vec{T}_a| = |\vec{T}_b|$, поместим ось 3-го порядка. Пусть это будет ось $3 = 3_{[111]}$; она должна пройти через центр инверсии, отстоящий на $\frac{1}{4}\vec{T}_a$ от $(2_1)_z$, на $\frac{1}{4}\vec{T}_b$ от $(2_1)_x$ и на $\frac{1}{4}\vec{T}_c$ от $(2_1)_y$ (рис. 72).

Для получения остальных осей 3-го порядка — 3_x , 3_y и 3_z — размножаем «материализованную» ось 3 либо плоскостями симметрии, либо осями 2-го порядка (рис. 73).

На графиках кубических групп принято показывать и винтовые оси 3-го порядка — результат взаимодействия поворотных осей 3 с координатными трансляционными векторами (рис. 74).

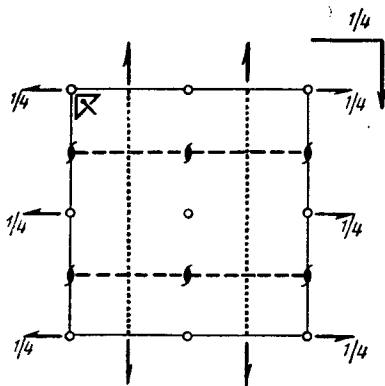


Рис. 72. К построению группы R_{a3} . Позиция оси 3 в кубизируемой группе $Pbca$

Пространственная группа $I\bar{4}3m$. Исходным будет график группы $I\bar{4}2m$ (рис. 75). Кубизирующая ось 3 должна пройти через *ту*

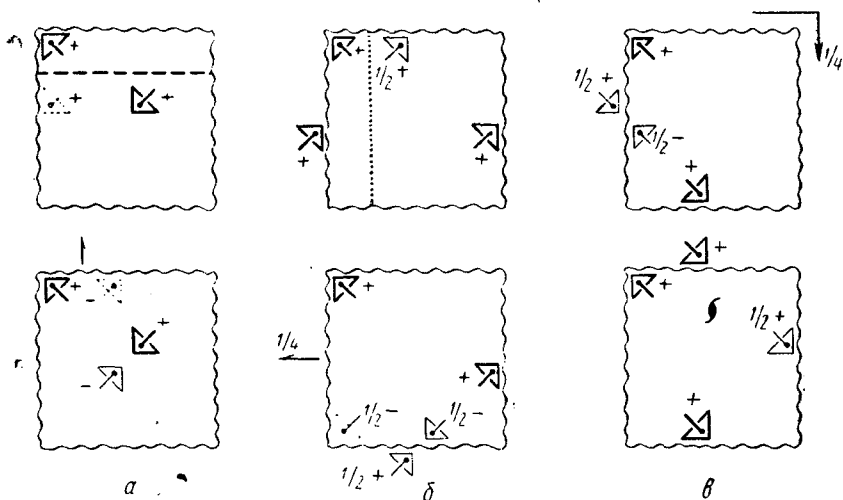


Рис. 73. Получение непересекающихся осей 3-го порядка: а — ось 3_x $[\bar{1}11]$; б — ось 3_y $[\bar{1}\bar{1}1]$; в — ось 3_z $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$. Ось 3-го порядка, направленную с нулевого уровня вверх, условно отмечаем «+», вниз — «-». Ось, идущую с уровня $\frac{1}{2}$, соответственно « $\frac{1}{2}+$ » и « $\frac{1}{2}-$ »

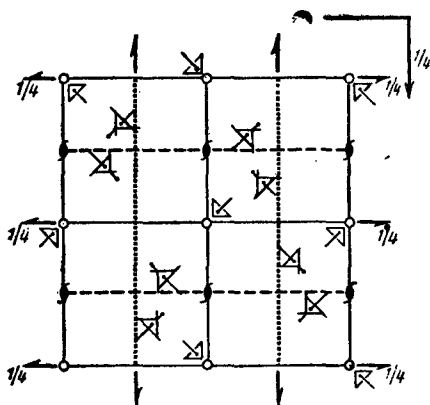


Рис. 74. Пространственная группа $Pa\bar{3}$

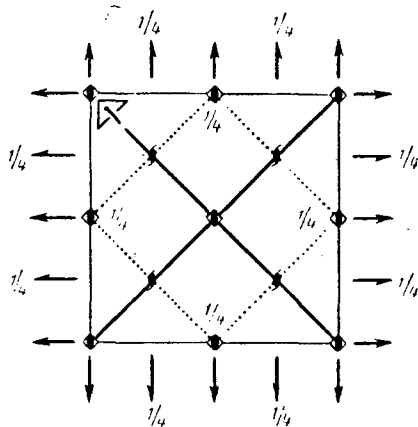


Рис. 75. График группы $I\bar{4}2m$. Показана позиция кубизирующей оси 3

особую точку $\bar{4}$, в которой одновременно пересекаются 2_x и 2_y , повышаемые до $\bar{4}$. Размножив ось 3, например, центральной

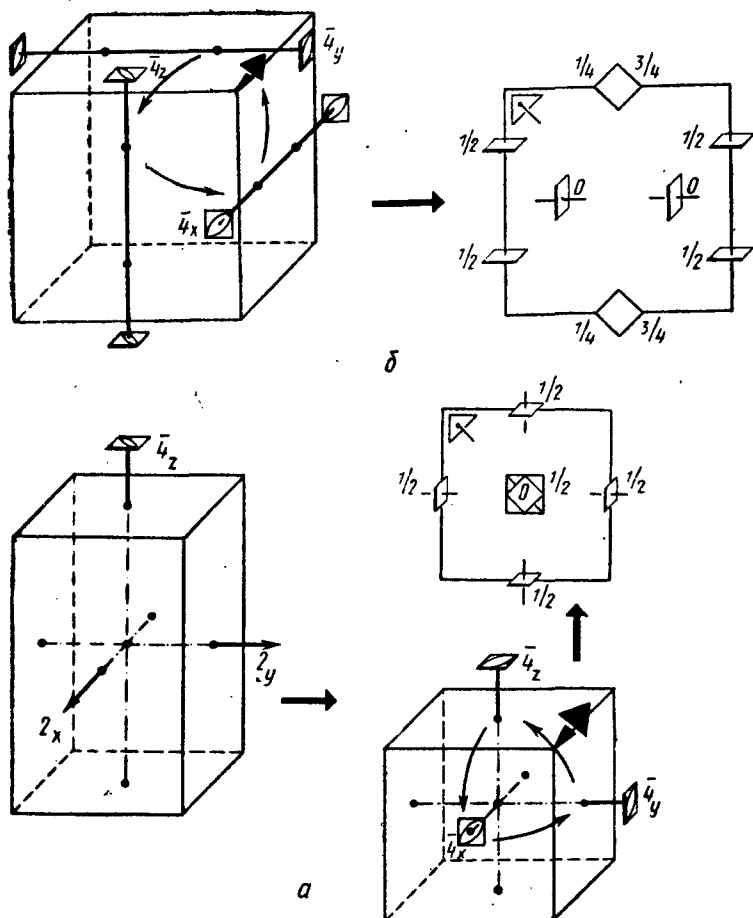


Рис. 76. Примеры превращения осей 2_x и 2_y в $\bar{4}$:

$$a - \bar{4} \frac{1}{2} \frac{1}{2} z \rightarrow \bar{4} x \frac{1}{2} \frac{1}{2} \rightarrow \bar{4} \frac{1}{2} y \frac{1}{2} (\bar{4} \frac{1}{2} \frac{1}{2} z \text{ «} \bigcirc \text{»})$$

координаты особых точек:

$$\text{для } \bar{4}_z - \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \text{ и } \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \text{ для } \bar{4}_x - 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \text{ и } \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2},$$

$$\text{для } \bar{4}_y - \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} \text{ и } \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \text{ т. е. } \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \bigcirc \text{ и } \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2};$$

$$b - \bar{4} \frac{1}{2} z \text{ «} \bigcirc \text{» с особыми точками } 0 \frac{1}{2} \frac{1}{4} \bigcirc$$

осью $\bar{4}_z$, сразу получим пересекающиеся оси $3_x, 3_y, 3_z$. При кубизации координатные оси 2_x (и 2_y) повысятся до $\bar{4}$. Позиции осей $\bar{4}_x$ и $\bar{4}_y$, а также их особых точек нетрудно выявить как графически (рис. 76), так и используя круговую перестановку. Например, приписав оси $\bar{4}_z$,

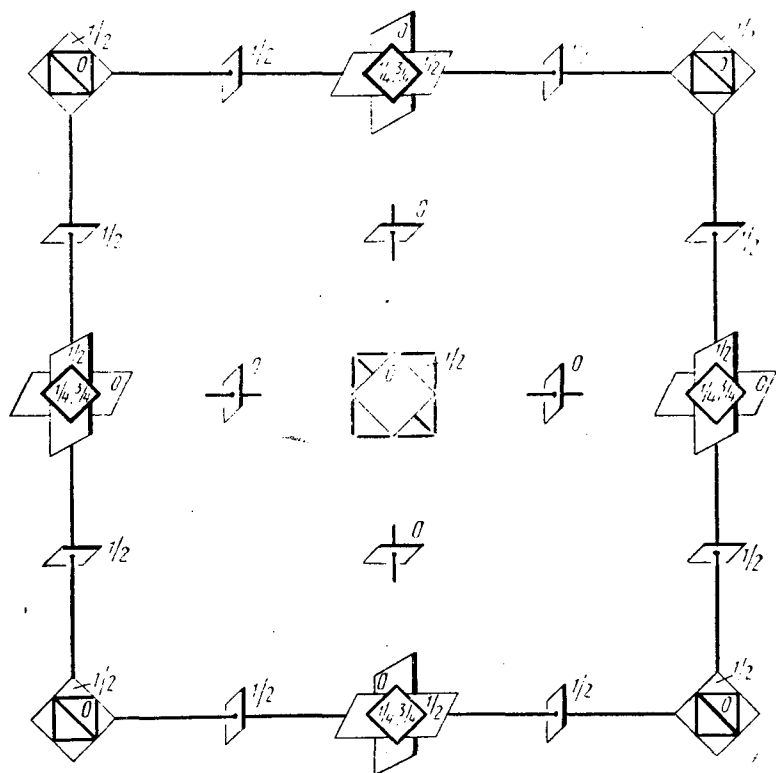


Рис. 77. Инверсионные оси 4-го порядка в группе $\bar{I}43m$

выходящей в точке $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ (ее особые точки $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ и $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) символ $\bar{4} \frac{1}{2} \frac{1}{2} z$, получим при повороте вокруг оси 3-го порядка оси $\bar{4}_x \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ и $\bar{4}_y \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, выходящие соответственно в точках $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ и $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$, что условно запишем с помощью знака круговой перестановки: $\bar{4} \frac{1}{2} \frac{1}{2} z \circlearrowleft$ с особыми точками $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ и $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \circlearrowleft$ (рис. 76, а). Таким же образом обозначим и остальные оси: $\bar{4}_0 \frac{1}{2} z \circlearrowleft$ с особыми

точками $0 \frac{1}{2} \frac{\bar{1}}{4} \bigcirc$ (рис. 76, б), а также $\bar{4} \frac{1}{2} \text{oz} \langle \bigcirc \rangle$ с особыми точками $\frac{1}{2} 0 \frac{\bar{1}}{4} \bigcirc$ и $\bar{4}_{00z} \langle \bigcirc \rangle$ с особыми точками 000 и $00 \frac{1}{2} \bigcirc^1$. На рис. 77 показаны все инверсионные оси группы $I\bar{4}3m$.

Диагональные плоскости $m \equiv n$ и чередующиеся с ними $c \equiv b$ кубизирующая тройная ось просто размножит (см. стр. 96): $[(m \equiv n)_{(110)} = (m \equiv n)_{xy}] \bigcirc$ и $[(m \equiv n)_{(\bar{1}\bar{1}0)} = (m \equiv n)_{xy}] \bigcirc$; в повер-

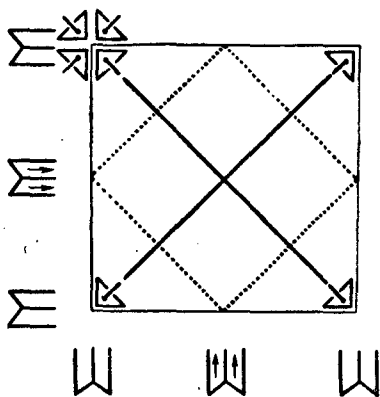


Рис. 78. Плоскости симметрии и пересекающиеся тройные оси в пространственной группе $I\bar{4}3m$

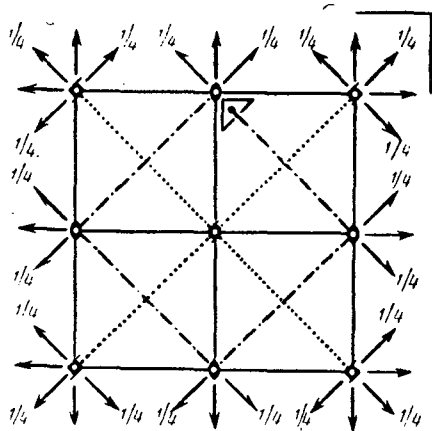


Рис. 79. График группы $P\frac{4_2}{m}$. Показана позиция кубизирующей оси 3

нутых вокруг оси 3 плоскостях $c \equiv b$ направление скольжения также будет изменяться по правилу круговой перестановки: $c_{(110)} \rightarrow a''_{(011)} \rightarrow b''_{(101)}$, т. е. $c_{(110)} \bigcirc$, при этом направление скольжения $[001]$ переходит в $[100]$ и затем в $[010]$, т. е. $[001] \bigcirc$; $b''_{(110)} \rightarrow b''_{(011)} \rightarrow b''_{(101)}$, т. е. $b''_{(110)} \bigcirc$, при этом изменяется и направление скольжения: $[11\bar{0}] \rightarrow [0\bar{1}1] \rightarrow [\bar{1}01]$, т. е. $[11\bar{0}] \bigcirc$ (рис. 78). Полный график группы $I\bar{4}3m$ можно получить, совмещая графики рис. 76, 77 и 78.

¹ Ось 3, проходящая через $\bar{4}$, лежащую на плоскости c , абсурдна, так как отождествить $\bar{4}_{00z}$ с $2_{x0} \frac{1}{4}$ и $2_{0y} \frac{1}{4}$ нельзя.

Пространственная группа $Pm\bar{3}n$. Ось 3-го порядка, повышающая исходную группу $P \frac{4_2}{m}$ до $Pm\bar{3}n$, лежит в плоскости n , поэтому начало координат переносим из точки $mmm = \frac{4_2^2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ в точку $mmm = \frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ (рис. 79), см. соответствующую осевую группу $P4_232$.

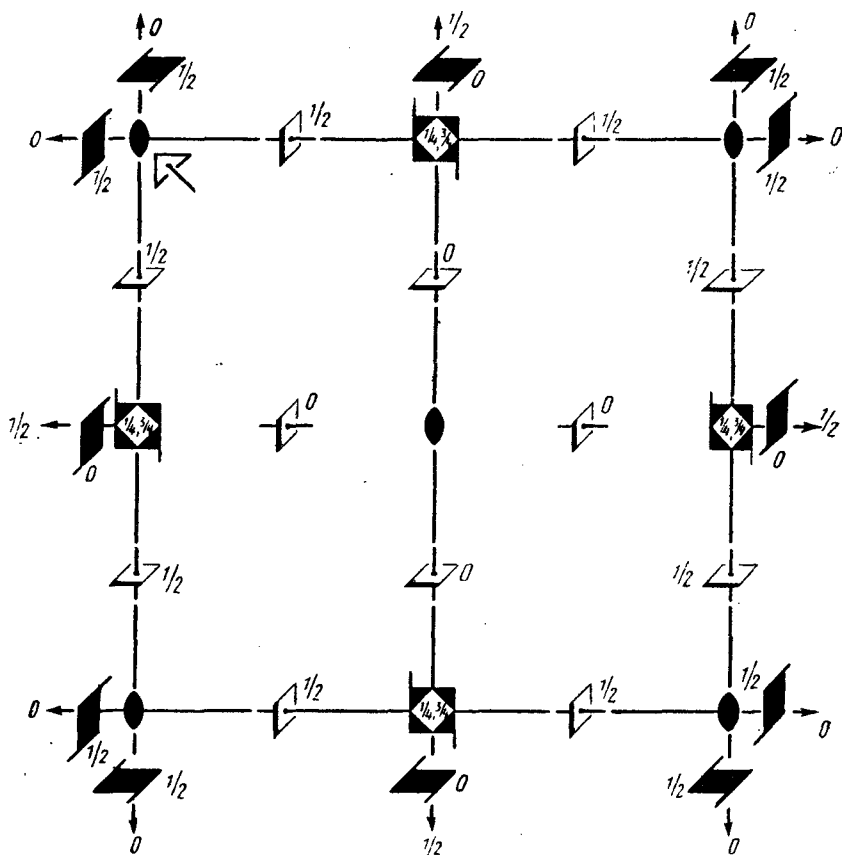


Рис. 80. Координатные оси 4-го и 2-го порядков в группе $Pm\bar{3}n$

При кубизации ось $2_{x0\frac{1}{2}}$ станет осью $(4_2)_{x0\frac{1}{2}}$, ось $2_{\frac{1}{2}y0}$ — осью $(4_2)_{\frac{1}{2}y0}$, т. е. $(4_2)_{0\frac{1}{2}z} \rightarrow (4_2)_{x0\frac{1}{2}} \rightarrow (4_2)_{\frac{1}{2}y0}$, что условно записываем $(4_2)_{0\frac{1}{2}z} \langle \odot \rangle$. Таким же образом получим $(4_2)_{\frac{1}{2}0z} \langle \odot \rangle$.

В исходной группе $P \frac{4_2}{m} mc$ ось 4_2 совпадает с $\bar{4}$, особая точка которой сдвинута на $\frac{1}{4} \vec{T}_c$ с уровня горизонтальной плоскости m и центра инверсии (см. стр. 87), поэтому запишем $\bar{4}_{0\frac{1}{2}z}$ « $\odot$ » и $\bar{4}_{\frac{1}{2}0z}$ « $\odot$ » с особыми точками соответственно в позициях $0 \frac{1}{2} \frac{1}{4} \odot$ и $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{4} \odot$.

На рис. 80 показано расположение осей 4-го порядка, а также «неповысившихся» координатных осей 2-го порядка. По сравнению

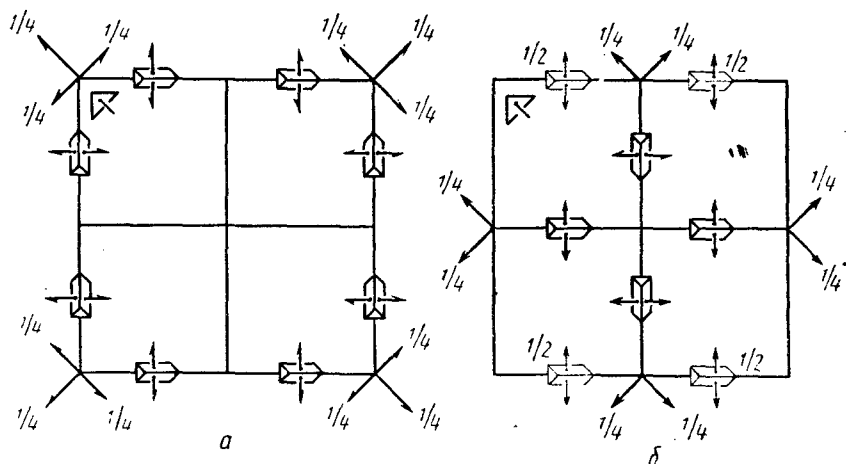
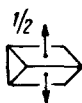


Рис. 81. Диагональные оси 2-го порядка в группе $P m 3n$: а — оси $(2_1)_{xy}$, $(2_1)_{yz}$, $(2_1)_{xz}$ и $(2_1)_{\bar{xy}}$, $(2_1)_{\bar{yz}}$, $(2_1)_{\bar{xz}}$, б — оси 2_{xy} , 2_{yz} , 2_{xz} и $2_{\bar{xy}}$, $2_{\bar{yz}}$, $2_{\bar{xz}}$



1 — выход оси $2_{xz}^{\pm}$ на уровне $\frac{1}{2}$;



2 — выход той же оси на уровне 0

с графиками групп, рассмотренных выше, новыми в этом случае будут диагональные оси 2-го порядка, связанные операциями оси 3. Эти оси можно получить из оси 2_{xy} (и $2_{\bar{xy}}$) исходной тетрагональ-

ной группы круговой перестановкой. Так, ось $(2_1)_{xy} = (2_1)_{xy0}$, лежащая в плоскости (001) и выходящая в точке $00 \frac{\mp 1}{4}$, размножаясь осью 3, даст оси $(2_1)_{0yz} = (2_1)_{yz}$ (в плоскости (100)) и $(2_1)_{x0z} = (2_1)_{xz}$ (в плоскости (010)), выходящие соответственно в точках $\frac{\mp 1}{4} 00$ и $0 \frac{\mp 1}{4} 0$. Сокращенно записываем $(2_1)_{xy0} \langle \odot \rangle$, расположенные в плоскостях $(001) \odot$, выходящие в точках $00 \frac{\mp 1}{4} \odot$.

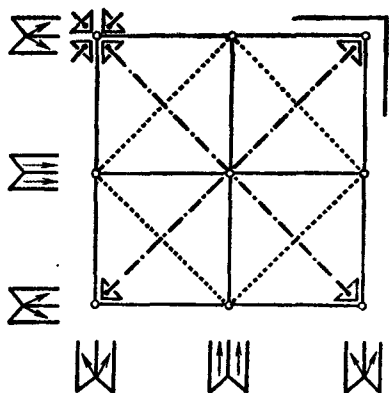
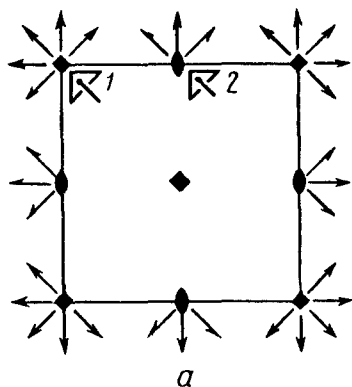
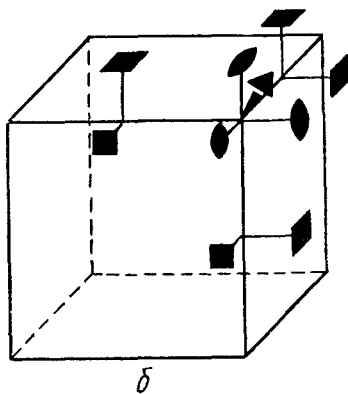


Рис. 82. Оси 3, плоскости симметрии и центры инверсии в группе $Rm3n$. Полный график группы получим, совместив рис. 80, 81 и 82



a

Рис. 83. К построению пространственной группы $P432$: а — график группы $P422$. Показаны предполагаемые позиции для кубизирующей оси 3; б — ось 3 в этой позиции превратит 2_{x00} в 4_{x00} , 2_{0y0} в 4_{0y0} и 2_{00z} в 4_{00z}



b

То же справедливо и для $(2_1)_{xy0} \langle \odot \rangle$ (рис. 81, а). Поворотные оси $2_{\mp} \langle \odot \rangle$ выходят в точках $\frac{1}{2} 0 \frac{\mp 1}{4} \odot$ (рис. 81, б). На рис. 82 показаны оси 3-го порядка (поворотные), плоскости симметрии и центры инверсии.

Пространственные группы класса 432. Построение графика начинают с определения позиции кубизирующей оси 3 в исходной тетрагональной группе.

В группе $P4_{32}$ ($\rightarrow P4_{32}$) конкурируют, казалось бы, точки 000 (4_{22}) и $0\frac{1}{2}0$ (2_{22}), рис. 83, а. Однако пригодна лишь 1-я позиция, обеспечивающая 4_{00z} « $\odot$ », $4\frac{1}{2}\frac{1}{2}z$ « $\odot$ » и $2_{0\frac{1}{2}z}$ « $\odot$ », $2\frac{1}{2}0z$ « $\odot$ », тогда как ось в позиции 2_{22} приводит к абсурду, хотя бы потому, что все оси 2-го порядка «повысятся» до осей 4-го порядка (например, поворот оси

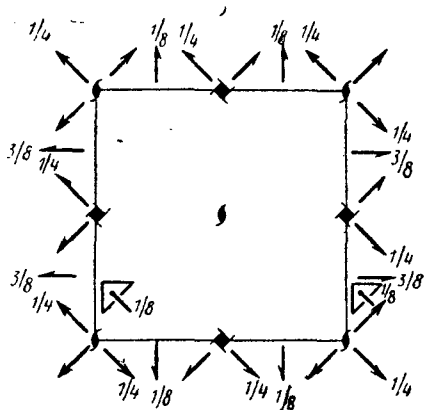
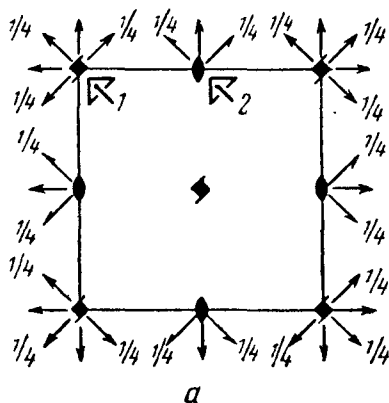


Рис. 85. График пространственной группы $P4_1212$. Показана позиция кубизирующей оси 3

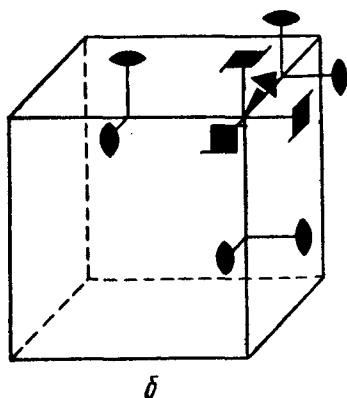


Рис. 84. К построению пространственной группы $P4_232$: а — график группы $P4_222$. Показаны предполагаемые позиции для кубизирующей оси 3; б — ось 3 в этой позиции превратит $2_{0\frac{1}{2}z}$ « $\odot$ » и $2\frac{1}{2}0z$ « $\odot$ » в $(4_2)_{0\frac{1}{2}z}$ « $\odot$ » и $(4_2)\frac{1}{2}0z$ « $\odot$ » соответственно

$4\frac{1}{2}y0$ вокруг оси $4\frac{1}{2}0z$ даст 4_{x00} , перекрывающую ось 2_{x00} , что вдвое сократит $\vec{T}_a$, $\vec{T}_b$ и $\vec{T}_c$ (рис. 83, б).

В группе $P4_22_2$ (рис. 84, а) из двух подобных позиций — 000 ($222 = 4_2^222$) и $0 \frac{1}{2} 0$ (222) — неприемлема по той же причине 1-я позиция.

Так, например, образовавшаяся ось $(4_2)_{x00}$, будучи повторена исходной осью $(4_2)_{00z}$, даст $(4_2)_{0y \frac{1}{2}}$, перекрывающую ось $2_{0y \frac{1}{2}}$ (рис. 84, б).

В группе $P4_12_12$ ($\rightarrow P4_132$) кубизирующая ось 3 должна проходить через точку, равноудаленную от всех трех скрещивающихся координатных осей, только тогда эти оси в кубической группе будут преобразовываться друг в друга. Такая точка должна занимать в исходной группе позицию $\frac{3}{4} 0 \frac{1}{8}$, при этом она окажется на $\frac{1}{4} \vec{T}_b$ от оси $(2_1)_x$, на $\frac{1}{4} \vec{T}_c$ от оси $(2_1)_y$ и на $\frac{1}{4} \vec{T}_a$ от оси $(4_1)_z$ (рис. 85).

ГЛАВА III

ПРАВИЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ ТОЧЕК — СИСТЕМЫ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ (ГОМОЛОГИЧНЫХ) ТОЧЕК ИЛИ ПОЗИЦИЙ

Правильной системой точек (или системой эквивалентных точек) называют совокупность точек, полученную размножением некоторой исходной точки операциями симметрии пространственной группы. Любая операция группы, совмещающая одну из точек системы с другой, совместит всю их совокупность самое с собой.

Правильную систему точек можно считать аналогом простой формы — семейства граней, связанных операциями симметрии точечной группы, — и, если по законам простых форм в кристаллическом многограннике располагаются грани, то по законам правильных систем в кристаллической структуре располагаются материальные частицы.

Основной характеристикой правильной системы точек служит симметрия позиции системы, т. е. симметрия, фиксирующая комплекс тех элементов, которые не размножают точки правильной системы. Такими могут быть лишь элементы без трансляционной компоненты, т. е. элементы макросимметрии, и комплекс их, представляя подгруппу пространственной группы, оказывается одной из 32 точечных групп.

Точки «без симметрии» (точечная группа 1) образуют общую правильную систему, все остальные — частные.

Необходимо обратить особое внимание на то, что точки, расположенные на элементах микросимметрии, являются точками не частного, а общего (симметрия 1) положения¹. Действительно, трансляционные компоненты элементов микросимметрии ($\vec{t}$) в равной мере размножают как точки, лежащие на этих элементах так и точки, оказавшиеся вне их (рис. 86).

Кроме того, элементы микросимметрии, в отличие от элементов макросимметрии, не препятствуют размещению на них частиц с любой симметрией (рис. 86). Так, например, перпендикулярно

¹ Разумеется, речь идет об элементах микросимметрии в «чистом виде», т. е. не включающих макроэлементы, так, позиция на 4_1 общая (симметрия позиции 1), а позиция на оси 4_2 частная (симметрия позиции 2 — $(4_2)^2$).

карбонатному иону CO_3 не может располагаться поворотная ось 2-го порядка, тогда как для винтовой оси, перпендикулярной к нему, допустим любой порядок¹; таким же образом тетраэдрически окруженный атом углерода не может совпадать с центром инверсии. Группа симметрии позиции должна быть либо такой же, как

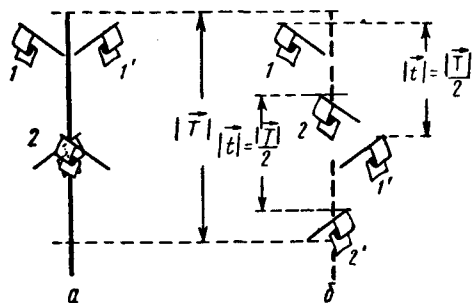


Рис. 86. Размножение фигур элементарной симметрии: а — закрытым элементом — плоскостью m ; б — открытым элементом — плоскостью a

группа симметрии частицы, либо она должна входить в эту группу подгруппой.

Симметрия позиции правильной системы точек определяет и другую ее характеристику — число степеней свободы. В системе без степеней свободы (инвариантной) положение точки строго фиксировано элементами макросимметрии (например, особой точкой инверсионной оси), и изменение любой из координат приведет к ее раз-

множению, т. е. фактически к другой системе. В правильной системе точек с одной степенью свободы (моновариантной) существует лишь одно особое направление, перемещение вдоль которого не увеличивает числа точек системы. В системе с двумя степенями свободы (дивариантной) точка может независимо перемещаться вдоль двух особых направлений. Общая правильная система точек всегда тривариантна, т. е. имеет три степени свободы.

Все три координаты инвариантной системы выражены в определенных, рациональных долях параметров элементарной ячейки, «скользящие», нефиксированные значения координат (x , y и z) отсутствуют; в моно- ди- и тривариантных системах таких значений соответственно 1, 2 и 3.

В пределах данного структурного типа (при переходе от одного соединения к другому или же при изменении физико-химических условий) изменяться могут лишь «скользящие», не фиксированные элементами макросимметрии, координаты атомов. Фактически речь идет лишь о незначительных изменениях, в противном случае произойдет переход к другому структурному типу (см., например, задачу 217).

В каждой пространственной группе точки общего положения создают самую «многоточечную» правильную систему, т. е. ее кратность (число точек, приходящееся на одну ячейку Бравэ) максимальна. Поскольку на точку общего положения действуют

¹ См. сноску к стр. 111.

все элементы симметрии группы — элементы как макро-, так и микросимметрии — кратность общей правильной системы равна общему числу операций пространственной группы симметрии, т. е. порядку этой группы. В случае примитивной ячейки Бравэ кратность общей системы равна порядку соответствующей точечной группы, в частности, и числу граней общей простой формы. Одна дополнительная трансляция (в $C(A, B)$ -или I -ячейке) удвоит кратность, две (дважды центрированная ячейка R -решетки) — утроят ее, и, наконец, три (F -ячейка) — учетверят.

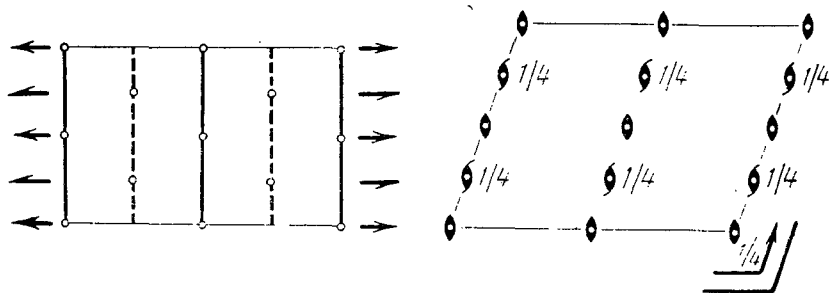


Рис. 87. График пространственной группы $C2/m$ в двух установках

Кратность частной системы точек всегда меньше, чем общей, причем уменьшение это определяется степенью симметричности позиции, численным показателем которой, как уже упоминалось (стр. 58), служит величина симметрии; определяясь числом точек, на которые размножится одна точка, будучи выведенной из данной частной позиции в общую, величина симметрии равна порядку точечной группы симметрии позиции. Так, система, точки которой занимают позицию с величиной симметрии 2, т. е. удваивающую позицию (например, на зеркальной плоскости симметрии или на оси 2), имеет кратность в два раза меньшую, чем общая система; учетверяющая позиция (например, $mm2$ или $\frac{2}{m}$, или 4) определит систему с кратностью в четыре раза меньшей.

Очевидна зависимость между кратностью правильной системы точек и ее величиной симметрии: их произведение постоянно и равно кратности общего положения (порядку пространственной группы).

На примере федоровской группы $C\frac{2}{m}$ (C_{2h}^3) рассмотрим различные системы эквивалентных позиций (правильные системы точек).

График группы (рис. 87) позволяет увидеть помимо общей позиции несколько частных: инвариантные (симметрия позиции $\frac{2}{m}$

и $\bar{1}$), моновариантные (симметрия 2) и дивариантные (симметрия m).

Общая правильная система точек группы $C \frac{2}{m}$. Для получения всех точек правильной системы по исходной точке *хуз* удобно

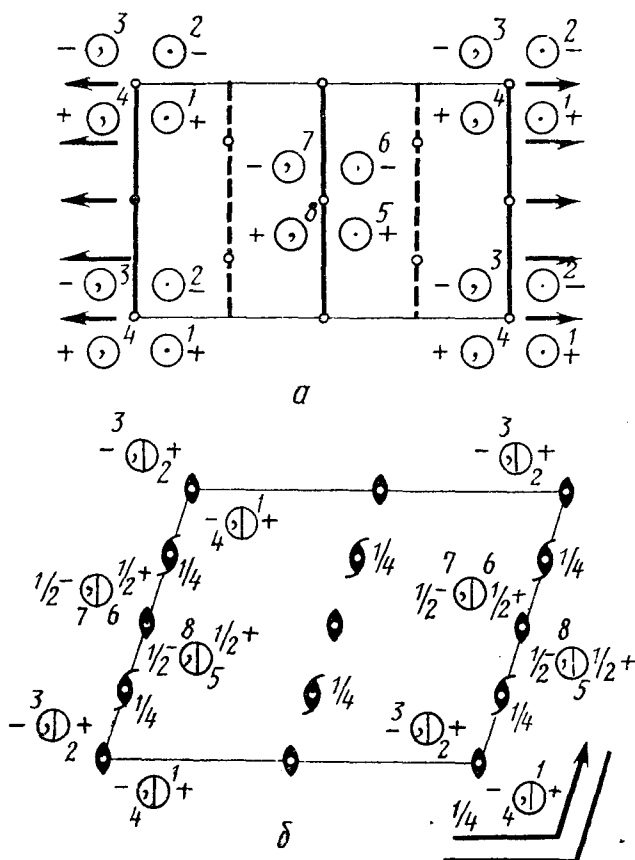


Рис. 88. Общая правильная система точек пространственной группы $C2/m$: а — классическая установка, б — новая установка

группу симметрии разложить на ее независимые младшие множители — подгруппы: для группы 8-го порядка $C \frac{2}{m}$ это, например,

$$2 \times i_{000} \times \vec{T}_C, \quad \text{или} \quad 2 \times m \times \vec{T}_C, \quad \text{или} \\ m \times i_{000} \times \vec{T}_C, \quad \text{или} \quad m \times i_{000} \times i_{\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0}.$$

Целесообразно сначала привести в действие все независимые оси (в данном случае 2), а затем какой-либо элемент симметрии 2-го рода (плоскость симметрии или центр, особенно удобный, если он находится в начале координат — i_{000}).

Операции 1-го рода дадут «правые» точки, 2-го — столько же «левых». Если бы решетка была примитивной, то полученные правые и левые точки составили бы всю правильную систему (n точек). В непримитивных ячейках для получения всех точек системы надо к каждой из уже выведенных приложить соответствующие трансляции (в данном случае $\vec{T}_C$). Можно избрать и другой путь размножения точек — действовать теми элементами симметрии, которые удобно выбрать в данной федоровской группе за порождающие; последние обычно нетрудно прочесть по символу группы.

А. Изберем первый вариант, взяв сомножителями, например, 2_y , i_{000} и $\vec{T}_C$.

Поворот вокруг 2_y , проходящей через начало координат, изменит знаки 1-й и 3-й координаты на обратные (рис. 88):

$$xyz(1) \times 2_y = \bar{x}\bar{y}\bar{z} \quad (2)$$

Отражение в центре инверсии, совпадающем с началом координат, изменит знаки всех координат на обратные:

$$\left. \begin{array}{l} xyz \quad (1) \\ \bar{x}\bar{y}\bar{z} \quad (2) \end{array} \right\} \times i_{000} = \begin{array}{l} \bar{x}\bar{y}\bar{z} \\ xyz \end{array} \quad \begin{array}{l} (3) \\ (4) \end{array}$$

Перенос вдоль вектора $\vec{T}_C$ добавит ко всем координатам постоянную $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$:

$$xyz \quad (1) \left\{ \begin{array}{l} = \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z \end{array} \right. \quad (5)$$

$$\bar{x}\bar{y}\bar{z} \quad (2) \left\{ \begin{array}{l} = \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \bar{z} \end{array} \right. \quad (6)$$

$$\bar{x}y\bar{z} \quad (3) \left\{ \begin{array}{l} = \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \bar{z} \end{array} \right. \quad (7)$$

$$x\bar{y}z \quad (4) \left\{ \begin{array}{l} = \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z \end{array} \right. \quad (8)$$

Б. При другом способе действуем осью, плоскостью m и вектором $\vec{T}_C$

$$xyz \quad (1) \times 2_y = \bar{x}\bar{y}\bar{z} \quad (2)$$

$$xyz \quad (1) \left\{ \begin{array}{l} \times m_y = x\bar{y}\bar{z} \end{array} \right. \quad (4)$$

$$\bar{x}\bar{y}\bar{z} \quad (2) \left\{ \begin{array}{l} = \bar{x}\bar{y}\bar{z} \end{array} \right. \quad (3) \text{ и т. д.}$$

На графике координатам « z » и « $\bar{z}$ » отвечают знаки « $\frac{1}{2}+$ » и « $\frac{1}{2}-$ »; таким же образом « $\frac{1}{2} \div z$ » отмечается как « $\frac{1}{2} +$ », « $\frac{1}{2} - z$ » — « $\frac{1}{2} -$ » и т. д. Запятые отмечают позиции, энантиоморфные исходной.

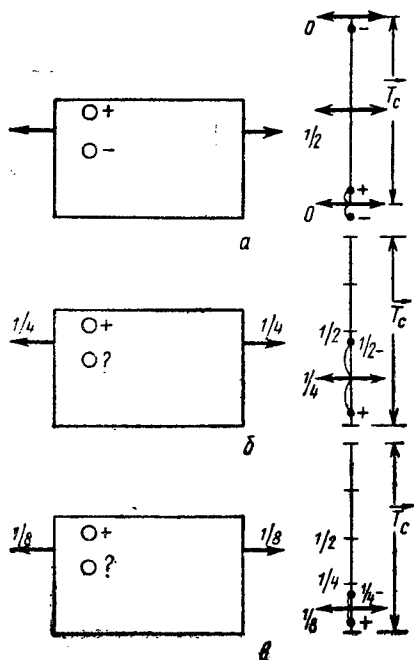


Рис. 89. Расчет координаты z при операциях горизонтальных элементов симметрии: а — элемент симметрии находится на высоте 0: $z(+)\rightarrow\bar{z}(-)$; б — элемент симметрии находится на высоте

$$\frac{1}{4} \vec{T}_c; z(+) \rightarrow \frac{1}{2} - z \left(\frac{1}{2} - \right);$$

в — элемент симметрии находится на высоте

$$\frac{1}{8} \vec{T}_c; z(+) \rightarrow \frac{1}{4} - z \left(\frac{1}{4} - \right)$$

неечку» (рис. 89) нанести высоты, соответствующие положению этих элементов симметрии (например, $0, \frac{1}{4} \vec{T}_c, \frac{1}{2} \vec{T}_c, \frac{3}{4} \vec{T}_c, 0$. По та-

Если поворачивающий или отражающий элемент симметрии занимает «невыгодное» положение, надо изменить координатную систему так, чтобы этим элементом было удобно оперировать. После того как операция будет совершенна, надо вернуться к прежней системе координат. В теории групп этот процесс записывается следующей формулой: $A=B^{-1}AB$, где B^{-1} — переход к новой системе координат, B — обратный переход, A — основная операция. Так, пусть 2_y отстоит от начала координат на $\frac{1}{4} \vec{T}_a$ и $\frac{1}{4} \vec{T}_c$. Перенеся начало координат, сообщим исходной точке xyz координаты $x - \frac{1}{4}$, $y, z - \frac{1}{4}$; повернув ее вокруг 2_y , получим $\frac{1}{4} - x,$

$y, \frac{1}{4} - z$; возвратившись к прежней системе, будем иметь $\frac{1}{4} - x + \frac{1}{4}, y, \frac{1}{4} - z + \frac{1}{4} = \frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} - z$. Обычно

в таких случаях координаты нелегко прочесть по чертежу непосредственно, для вычисления же координат точек, отраженных в горизонтальной плоскости, центре инверсии или повернутых вокруг горизонтальной оси, удобно на «ли-

кой линеечке можно увидеть, что точка с координатой «+» (z) после поворота вокруг оси, лежащей на уровне $\frac{1}{4} \vec{T}_C$, окажется на высоте « $\frac{1}{2}$ —» ($\frac{1}{2} - z$) и т. д.

Частные правильные системы точек группы $C_{\frac{2}{m}}$. Для получения всех точек частной системы по исходной точке надо из числа сомножителей, представляющих группу, исключить те, которые определяют позицию рассматриваемой системы либо сами по себе, либо в комбинации с другими сомножителями.

1. Позиции с величиной симметрии 2 — четырехкратные позиции.

А. Диварнантная позиция симметрии m .

Исходная точка $x0z$. Оставшиеся после исключения сомножители: 2_y и $\vec{T}_C$, или i_{000} и $\vec{T}_C$, или i_{000} и $i_{\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}}$ и т. д.

$$x0z \quad (1) \times i_{000} = \bar{x}0\bar{z} \quad (2)$$

$$x0z \quad (1) \quad \left. \begin{array}{l} \\ \bar{x}0\bar{z} \quad (2) \end{array} \right\} \times \vec{T}_C = \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}, z \quad (3)$$

$$= \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}, \bar{z}. \quad (4)$$

Частную правильную систему можно рассматривать и как предельный случай системы общей. В данном случае в одну точку сольются две энантиоморфные «точки» с противоположными координатами по оси Y .

$$xyz \quad (1) \rightarrow x0z \leftarrow x\bar{y}\bar{z} \quad (4)$$

$$\bar{x}y\bar{z} \quad (2) \rightarrow \bar{x}0\bar{z} \leftarrow \bar{x}\bar{y}z \quad (3)$$

$$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z \quad (5) \rightarrow \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}, z \leftarrow \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z \quad (8)$$

$$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \bar{z} \quad (6) \rightarrow \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}, \bar{z} \leftarrow \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \bar{z} \quad (7)$$

Б. Моновариантная позиция симметрии 2.

Действующие сомножители: m_y и $\vec{T}_C$ или i_{000} и $\vec{T}_C$, или i_{000} и $i_{\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}}$ и т. д.

Исходная точка $0y0$.

$$0y0 \quad (1) \times m_y = 0\bar{y}0 \quad (2)$$

$$0y0 \quad (1) \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \times \vec{T}_c = \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, 0 \quad (3)$$

$$0\bar{y}0 \quad (2) \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \times \vec{T}_c = \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, 0. \quad (4)$$

То же справедливо и для аналогичной точки $0y \frac{1}{2}$.

В одну точку $0y0$ сольются две конгруэнтные «точки» общей системы — xyz и $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$ при предельном сближении x и $\bar{x}$, z и $\bar{z}$, и т. д.

Очевидно, что система, производная точки $0y \frac{1}{2}$, вполне аналогична только что разобранный и отличается от нее лишь выбором начала координат.

В. Инвариантная позиция симметрии $\bar{1}$.

Действующие сомножители m и $\vec{T}_c$, либо 2 и $\vec{T}_c$.

Исходная точка $\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0$ (или $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2}$).

$$\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0 \quad (1) \times m_y = \frac{1}{4} \frac{3}{4} 0 \quad (2)$$

$$\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0 \quad (1) \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \times \vec{T}_c = \frac{3}{4} \frac{3}{4} 0 \quad (3)$$

$$\frac{1}{4} \frac{3}{4} 0 \quad (2) \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \times \vec{T}_c = \frac{3}{4} \frac{1}{4} 0. \quad (4)$$

В одну точку $\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0$ сольются две энантиоморфные точки общей системы — xyz и $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}$ при предельном сближении x и $\frac{1}{2} - x$, y и $\frac{1}{2} - y$, z и $\bar{z}$.

2. Позиции с величиной симметрии 4 — двукратные позиции.

А. Инвариантная система симметрии $\frac{2}{m}$.

Действующий сомножитель $\vec{T}_c$ либо a , либо 2_1 . Исходная точка 000 (или $0 \frac{1}{2} 0$, или $00 \frac{1}{2}$, или $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$). $000 (1) \times \vec{T}_c = \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 (2)$.

В каждой из точек этой системы сольются четыре попарно энантиоморфные точки общей системы.

В Интернациональных таблицах принято обозначать правильные системы точек буквами латинского алфавита в последовательности, отвечающей увеличению кратности. В нашем примере (группа $C \frac{2}{m}$):

$$\begin{array}{lll} 2(a): 000, \dots & 4(e): \frac{1}{4} \frac{1}{4} 0, \dots & 4(i): x0z, \dots \\ 2(b): 0 \frac{1}{2} 0, \dots & 4(f): \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2}, \dots & 8(j): xyz, \dots \\ 2(c): 00 \frac{1}{2}, \dots & 4(g): 0y0, \dots & \\ 2(d): 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \dots & 4(h): 0y \frac{1}{2}, \dots & \end{array}$$

В рациональной установке $C_{2h}^3 = B \frac{2}{m}$ и

$$\begin{array}{l} 2(a): 000 \\ 2(b): 00 \frac{1}{2} \\ \dots \dots \dots \\ 4(g): 00z \\ 4(h): 0 \frac{1}{2} z \\ 4(i): xz0 \\ \dots \dots \dots \end{array}$$

Покажем на примере кристаллической структуры хлористого алюминия ($AlCl_3$), подчиненной федоровской группе $C \frac{2}{m}$, как все сказанное воплощается при описании конкретного кристаллического вещества.

Атомы Al занимают одну моновариантную позицию, описываемую точечной группой 2, т. е. позицию 4 (g): $0y0, \dots$, где $y=0,167$ (конкретные значения координат обычно указывают в долях параметра ячейки).

Атомы Cl располагаются по двум позициям: дивариантной с симметрией m — 4 (i): $x0z, \dots$, где $x=0,226$ и $z=0,219$, и общей — 8 (j): $xyz, \dots$, где $x=0,250$, $y=0,175$, $z=0,781$.

Для исчерпывающего описания кристаллической структуры к шести параметрам, относящимся к позициям атомов, необходимо добавить параметры элементарной ячейки: $a=5,93 \text{ \AA}$, $b=10,24 \text{ \AA}$, $c=6,17 \text{ \AA}$, $\beta=108^\circ$.

В новой установке для моноклинных кристаллов $C_{2h}^3 = B \frac{2}{m}$ ($a = 5,93 \text{ \AA}$, $b = 6,17 \text{ \AA}$, $c = 10,24 \text{ \AA}$, $\gamma = 108^\circ$):

Al — 4 (g) : 00z, ..., где $z = 0,167$

Cl I — 4 (i) : xy0, ..., где $x = 0,226$, $y = 0,219$,

Cl II — 8 (j) : xyz, ..., где $x = 0,250$, $y = 0,781$, $z = 0,175$.

Для пространственных групп с непримитивными решетками Бравэ принята сокращенная форма записи координат: в скобках записывают координаты узлов ячейки — ее базис, общий для всех правильных систем точек, а в каждой системе оставляют лишь координаты трансляционно не связанных точек. В нашем примере $(C \frac{2}{m})$:

$$\begin{aligned} & \left(000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right) \div \\ & 2(a) : 000 \\ & 2(b) : 0 \frac{1}{2} 0 \\ & \dots \dots \dots \\ & 4(i) : x0z, \overline{x0z} \\ & 8(j) : xyz, \overline{xyz}, \overline{xy\bar{z}}, \overline{x\bar{y}z}. \end{aligned}$$

При I -решетке базис ячейки $\left(000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$, при F — $\left(000, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right)$, при R -решетке, если описание ведут в гексагональной системе координат (системе Бравэ), базис — $\left(000, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3}, \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{2}{3}\right)$ или $\left(000, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{2}{3}, \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{3}\right)$.

Запись можно сократить и в том случае, если среди операций группы есть инверсия в точке, совпадающей с началом координат — такая операция просто изменит знаки всех координат на противоположные, поэтому перед списком координат точек, не связанных инверсией, достаточно поставить знак « $\pm$ ». Для нашего

$$\begin{aligned} \text{примера } \left(C \frac{2}{m}\right) : & \left(000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right) \pm 4(i) : x0z \\ & \pm 8(j) : xyz, \overline{xyz}. \end{aligned}$$

Удобен также знак круговой перестановки ($\odot$), используемый при разномножении точек осью 3 $[111]$ в кубической и гекса-

гональной сингониях (для последней — при описании в R -осях!). Так, вместо xuz , zxy , yzx записывают $xuz \odot$.

Запись координат точек общих правильных систем в пространственных группах средних и высших сингоний бывает затруднительной, особенно если не прибегать к помощи графика. На примерах нескольких групп познакомим с некоторыми простыми приемами размножения точек общего положения.

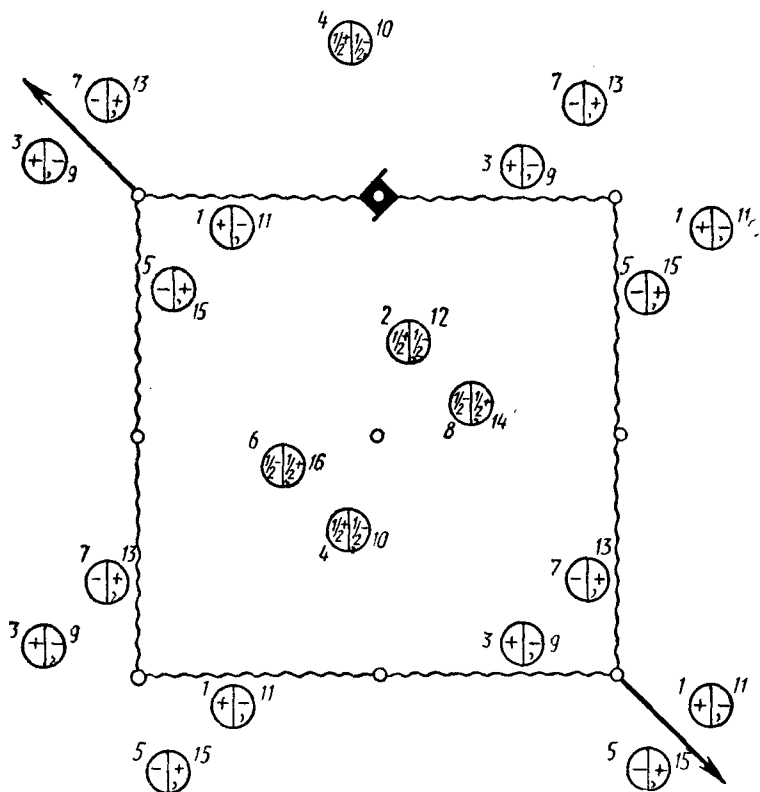


Рис. 90. Общая правильная система точек в пространственной группе

$$P \frac{4_2}{m} nm$$

Пространственная группа $P \frac{4_2}{m} nm$. Для получения общей правильной системы точек в этой группе удобно оперировать осями 4_2 и какой-нибудь осью 2 (лучше диагональной), удвоив затем полученные точки отражением в центре инверсии (рис. 90).

1а. При повороте вокруг вертикальной оси 4-го порядка меняются местами первые две координаты точки, причем одна из них

изменяет свой знак на противоположный (если вращение происходит против часовой стрелки, знак изменяет 1-я координата). Третья координата определяется величиной трансляционной компоненты 4-ной оси.

В нашем примере ось 4_2 сдвинута относительно начала координат на $\frac{1}{2}\vec{T}_y$, что усложняет задачу. Поэтому удобно выбрать временно новое начало координат на оси 4_2 , придав тем самым точке xuz новые координаты $x, y - \frac{1}{2}, z$. Последовательные повороты вокруг оси 4_2 дадут еще три точки: $\frac{1}{2} - y, x, \frac{1}{2} + z; \bar{x}, \frac{1}{2} - y, z$ и $y - \frac{1}{2}, \bar{x}, \frac{1}{2} + z$. Возвращение к исходному началу оставит без изменения первую координату, ко второй надо прибавить $\frac{1}{2}$. Тогда

$$x, y - \frac{1}{2}, z \rightarrow x, y - \frac{1}{2} + \frac{1}{2}, z = xuz \quad (1)$$

$$\frac{1}{2} - y, x, \frac{1}{2} + z \rightarrow \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z \quad (2)$$

$$\bar{x}, \frac{1}{2} - y, z \rightarrow \bar{x} \bar{y} z \quad (3)$$

$$y - \frac{1}{2}, \bar{x}, \frac{1}{2} + z \rightarrow y - \frac{1}{2} = \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + z. \quad (4)$$

16. Каждую из полученных точек удвоим действием диагональной оси 2, проходящей через начало координат, в результате чего первые две координаты меняются местами, а третья изменит знак на обратный:

$$\left. \begin{array}{ll} xuz & (1) \\ \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z & (2) \\ \bar{x} \bar{y} z & (3) \\ \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + z & (4) \end{array} \right\} \times 2_{xy} \quad \begin{array}{l} = y \bar{x} \bar{z} \quad (5) \\ = \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z \quad (6) \\ = \bar{y} \bar{x} \bar{z} \quad (7) \\ = \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z \quad (8) \end{array}$$

II. Прибегнув к инверсии (i_{000}), т. е. изменив знаки всех координат на противоположные, получим остальные восемь (9—16), энантиоморфных «точек»:

$$\left. \begin{array}{ll} x y z & (1) \\ \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z & (2) \\ \bar{x} \bar{y} z & (3) \end{array} \right\} \times i_{000} \quad \begin{array}{l} = \bar{x} \bar{y} \bar{z} \quad (9) \\ = \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - z \quad (10) \\ = x y \bar{z} \quad (11) \text{ и т. д.} \end{array}$$

Пространственная группа $P \frac{6_3}{m}$ *mc*. Получить 24 точки общего положения в этой группе можно, действуя на исходную точку сначала осью 6_3 ($3 \times 2_1$) и удваивая затем шесть полученных точек какой-либо горизонтальной осью 2-го порядка (проще всего координатной осью 2, находящейся на нулевом уровне); операция инверсии даст вторую, энантиоморфную, половину «точек» (рис. 91).

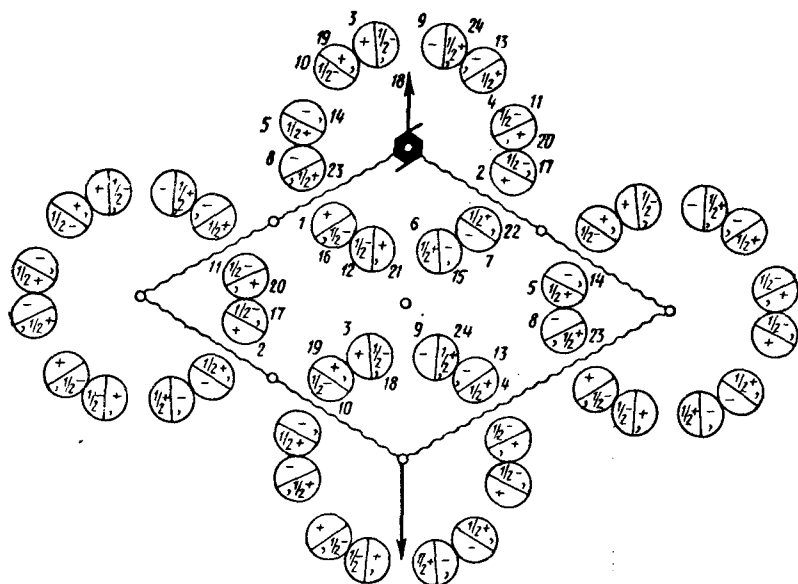


Рис. 91. Общая правильная система точек в пространственной группе

$$P \frac{6_3}{m} mc$$

1а. Для размножения точки осью 3-го порядка рекомендуется временно ввести третью горизонтальную координатную ось U , образующую с осями X и Y углы в 120° (рис. 92). Тогда координаты точек, связанных исходной осью 3, легко получить круговой перестановкой: $xy0z$ (1), $0xyz$ (2) и $y0xz$ (3). Избавиться от «лишней» координаты по оси U нетрудно, так как положение точки не изменится, если к ее координатам по всем трем горизонтальным осям прибавить один и тот же отрезок. Таким образом,

$$xy0z \rightarrow xyz \quad (1)$$

$$0xyz \rightarrow 0 - y, x - y, y - y, z = \bar{y}, x - y, z \quad (2)$$

$$y0xz \rightarrow y - x, \bar{x}, z \quad (3).$$

16. Поворот вокруг 2_1 , заключенной в 6_3 , изменит знаки у первых двух координат на противоположные, добавив $\frac{1}{2}$ к третьей (точки 4—6):

$$\left. \begin{array}{l} xyz \\ \bar{y}, x-y, z \\ y-x, \bar{x}, z \end{array} \right\} \begin{array}{l} (1) \\ (2) \\ (3) \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \times (2_1)_z = y, y-x, \frac{1}{2} + z \\ = x-y, x, \frac{1}{2} + z \end{array} \right\} \begin{array}{l} = \bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z \\ \\ \end{array} \quad (4)$$

$$(2) \quad \times (2_1)_z = y, y-x, \frac{1}{2} + z \quad (5)$$

$$(3) \quad = x-y, x, \frac{1}{2} + z \quad (6)$$

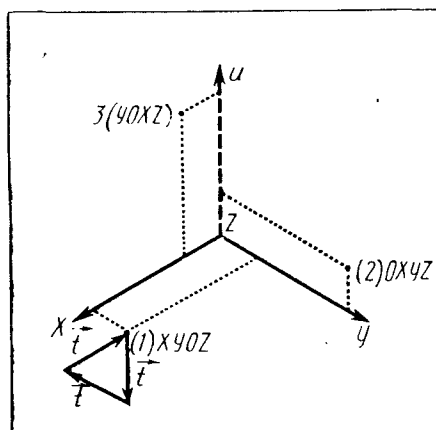


Рис. 92. Введение дополнительной оси U при размножении точки xyz вертикальной осью 3-го (и 6-го) порядка

II. Поворот вокруг координатной оси 2 поменяет местами две первые координаты, изменив у последней знак на противоположный (7—12):

$$\left. \begin{array}{l} xyz \\ \bar{y}, x-y, z \\ \dots \dots \dots \end{array} \right\} \begin{array}{l} (1) \\ (2) \\ \dots \dots \dots \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \times 2_{\text{коор}} \\ \dots \dots \dots \end{array} \right\} \begin{array}{l} = yxz \\ = x-y, \bar{y}, \bar{z} \\ \dots \dots \dots \end{array} \quad (7)$$

$$(2) \quad \times 2_{\text{коор}} = x-y, \bar{y}, \bar{z} \quad (8)$$

$$\left. \begin{array}{l} \dots \dots \dots \\ x-y, x, \frac{1}{2} + z \end{array} \right\} \begin{array}{l} \dots \dots \dots \\ (6) \end{array} \left. \begin{array}{l} \dots \dots \dots \\ \times 2_{\text{коор}} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \dots \dots \dots \\ = x, x-y, \frac{1}{2} - z \end{array} \quad (12).$$

III. Инверсия в точке 000 изменит знаки всех координат на противоположные (точки 13—24):

$$\left. \begin{array}{l} xyz \quad (1) \\ \bar{y}, x-y, z \quad (2) \\ y-x, \bar{x}, z \quad (3) \end{array} \right\} \begin{array}{l} = \overline{xyz} \quad (13) \\ \times i_{000} = y, y-x, \bar{z} \quad (14) \\ = x-y, x, \bar{z} \quad (15) \text{ и т. д.} \end{array}$$

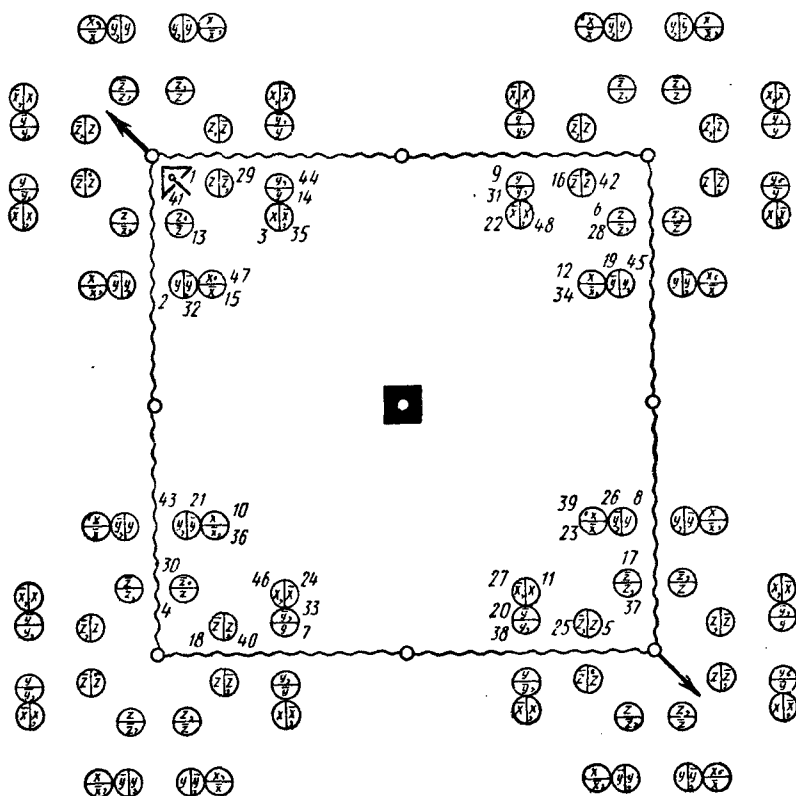


Рис. 93. Общая правильная система точек в пространственной группе $Fm\bar{3}m$ (показаны лишь точки, не связанные трансляциями F -решетки)

Пространственная группа $Fm\bar{3}m$. Получить 192 точки общего положения (рис. 93) в этой группе проще всего, действуя осями 3-го, 4-го порядков и биссекторной осью 2-го порядка, а затем центром инверсии и трансляционными векторами F -решетки.

1. Действие оси 3-го порядка (для удобства изберем ось $z_{[111]}$):

$$xyz \times 3 = xyz \circlearrowleft = xyz \quad (1), \quad zxy \quad (2) \quad yzx \quad (3).$$

II. Действие оси 4-го порядка, например 4_z :

$$\begin{array}{lcl} xyz & (1) & \\ zxy & (2) & \\ yzx & (3) & \end{array} \left\{ \begin{array}{l} = \bar{y}\bar{x}z & (4) \\ \times 4_z = \bar{x}\bar{z}y & (7) \\ = \bar{z}y\bar{x} & (10) \end{array} \right. \begin{array}{lcl} \bar{x}\bar{y}\bar{z} & (5) & \\ \bar{z}\bar{x}\bar{y} & (8) & \\ \bar{y}\bar{z}\bar{x} & (11) & \end{array} \begin{array}{lcl} \bar{y}\bar{x}z & (6) & \\ \bar{x}z\bar{y} & (9) & \\ \bar{z}y\bar{x} & (12) & \end{array}$$

Точки 4, 7, 10 связаны друг с другом осью 3_x , 5, 8, 11 и 6, 9, 12 — соответственно осями 3_z и 3_y .

III. Действие биссекторной оси 2-го порядка (например, 2_{xy}):

$$\begin{array}{lcl} xyz & (1) & \\ zxy & (2) & \\ yzx & (3) & \end{array} \left\{ \begin{array}{l} = yx\bar{z} & (13), \\ \times 2_{xy} = xz\bar{y} & (14), \\ = zy\bar{x} & (15), \end{array} \right. \begin{array}{lcl} \bar{y}\bar{x}z & (4) & \\ \bar{x}\bar{y}\bar{z} & (5) & \\ y\bar{x}z & (6) & \end{array} \left\{ \begin{array}{l} = x\bar{y}\bar{z} & (16) \\ \times 2_{xy} = \bar{y}\bar{x}z & (17) \\ = \bar{x}y\bar{z} & (18) \end{array} \right.$$

$$\dots \dots \dots$$

$$\bar{x}\bar{z}y & (9) \times 2_{xy} = \bar{z}x\bar{y} & (21) \quad zy\bar{x} & (12) \times 2_{xy} = \bar{y}z\bar{x}. & (24)$$

IV. Отражение в точке 000 (инверсия i_{000}) даст 2-ю, энантио-морфную, половину «точек» (25—48).

V. Переносы F -решетки $\left(\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}, 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0\right)$ дадут еще 144 точки (49—192).

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ КООРДИНАТНЫХ СИСТЕМ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Переход от одного координатного репера к другому, а в связи с этим и вычисление «новых» параметров элементарной ячейки и «новых» координат атомов — задача весьма обычная в кристаллографической практике.

§ 1. ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЯЧЕЙКИ

Пусть оба координатных репера имеют общее начало и пусть $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ — единичные трансляционные векторы вдоль «старых» координатных осей, а $\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$ — то же вдоль «новых» осей. Для случая, показанного на рис. 94, зависимость между координатными системами можно выразить векторными формулами:

$$\vec{A} = \vec{a} + \vec{c}$$

$$\vec{B} = \vec{a} + 2\vec{b}$$

$$\vec{C} = 2\vec{b} + \vec{c}.$$

Систему этих векторных уравнений удобно представить в матричной форме, собрав коэффициенты при $\vec{a}, \vec{b}$ и $\vec{c}$:

$$(\vec{M}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 1 \end{pmatrix}, \text{ или}$$

$$(\vec{M}) = 101/120/021.$$

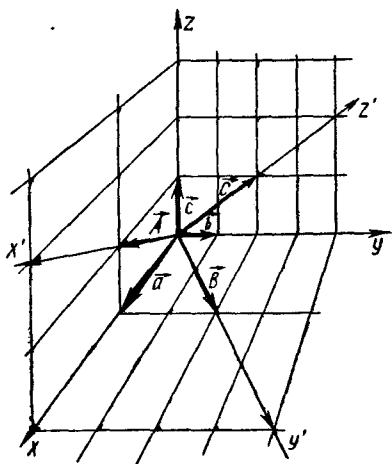


Рис. 94. К преобразованию координатных реперов

$(\vec{M})$ — матрица преобразования от «старых» осей к «новым».

В общем виде получим

$$\begin{aligned}\vec{A} &= u_A \vec{a} + v_A \vec{b} + w_A \vec{c} \\ \vec{B} &= u_B \vec{a} + v_B \vec{b} + w_B \vec{c} \\ \vec{C} &= u_C \vec{a} + v_C \vec{b} + w_C \vec{c}\end{aligned}\quad (1)$$

$$(M) = \begin{pmatrix} u_A & v_A & w_A \\ u_B & v_B & w_B \\ u_C & v_C & w_C \end{pmatrix}, \text{ или } u_A v_A w_A | u_B v_B w_B | u_C v_C w_C.$$

Заметим, что строки матрицы (M) выражают символы «новых» координатных осей в «старой» системе, т. е. $[u_A v_A w_A] = X'$, $[u_B v_B w_B] = Y'$, $[u_C v_C w_C] = Z'$.

Матрицу обратного преобразования (M^{-1}) — от «новых» осей к «старым» — можно получить либо графически, либо решив систему уравнений (1) относительно неизвестных $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$.

Покажем способ решения системы уравнений (1) в матричной форме.

1. Вычислить определитель Δ матрицы прямого преобразования:

$$\begin{aligned}\Delta = |M| &= \begin{vmatrix} u_A & v_A & w_A \\ u_B & v_B & w_B \\ u_C & v_C & w_C \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} u_A & v_B & w_B \\ u_C & v_C & w_C \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} v_A & u_B & w_B \\ u_C & u_C & w_C \end{vmatrix} + \\ &+ \begin{vmatrix} u_A & u_B & v_B \\ u_C & u_C & v_C \end{vmatrix} = u_A(v_B w_C - v_C w_B) - v_A(u_B w_C - u_C w_B) + \\ &+ w_A(u_B v_C - u_C v_B).\end{aligned}$$

В нашем примере (см. рис. 94):

$$\begin{aligned}\Delta = |M| &= \begin{vmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 1 \end{vmatrix} = 1 \begin{vmatrix} 2 & 0 \\ 2 & 1 \end{vmatrix} - 0 \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} + 1 \begin{vmatrix} 1 & 2 \\ 0 & 2 \end{vmatrix} = \\ &= 1 \times 2 - 0 + 1 \times 2 = 4.\end{aligned}$$

2. Заменить в определителе Δ каждый минор 1-го порядка (каждый член определителя) его алгебраическим дополнением¹, деленным на величину определителя:

¹ Алгебраическим дополнением минора 1-го порядка служит дополнительный минор (определитель матрицы, оставшейся после вычеркивания строки и столбца, пересекающихся на данном миноре), взятый со знаком $(-1)^{i+j}$, где i — номер строки, j — номер столбца.

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} v_B & w_B \\ v_C & w_C \end{vmatrix} & -\frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} u_B & w_B \\ u_C & w_C \end{vmatrix} & \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} u_B & v_B \\ u_C & v_C \end{vmatrix} \\ -\frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} v_A & w_A \\ v_C & w_C \end{vmatrix} & \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} u_A & w_A \\ u_C & w_C \end{vmatrix} & -\frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} u_A & v_A \\ u_C & v_C \end{vmatrix} \\ \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} v_A & w_A \\ v_B & w_B \end{vmatrix} & -\frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} u_A & w_A \\ u_B & w_B \end{vmatrix} & \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} u_A & v_A \\ u_B & v_B \end{vmatrix} \end{pmatrix} = (M^{-1})'.$$

В нашем примере:

$$\begin{pmatrix} \frac{\begin{vmatrix} 2 & 0 \\ 2 & 1 \end{vmatrix}}{4} & -\frac{\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}}{4} & \frac{\begin{vmatrix} 1 & 2 \\ 0 & 2 \end{vmatrix}}{4} \\ -\frac{\begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 2 & 1 \end{vmatrix}}{4} & \frac{\begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}}{4} & -\frac{\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 2 \end{vmatrix}}{4} \\ \frac{\begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 2 & 0 \end{vmatrix}}{4} & -\frac{\begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}}{4} & \frac{\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 2 \end{vmatrix}}{4} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\bar{1}}{4} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{4} & \frac{\bar{1}}{2} \\ \frac{\bar{1}}{2} & \frac{1}{4} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} = (M^{-1})'.$$

3. Транспонировать полученную матрицу, т. е. строки поменять местами со столбцами (повернуть матрицу вокруг ее главной диагонали):

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} v_B & w_B \\ v_C & w_C \end{vmatrix} & -\frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} v_A & w_A \\ v_C & w_C \end{vmatrix} & \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} v_A & w_A \\ v_B & w_B \end{vmatrix} \\ -\frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} u_B & w_B \\ u_C & w_C \end{vmatrix} & \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} u_A & w_A \\ u_C & w_C \end{vmatrix} & -\frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} u_A & w_A \\ u_B & w_B \end{vmatrix} \\ \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} u_B & v_B \\ u_C & v_C \end{vmatrix} & -\frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} u_A & v_A \\ u_C & v_C \end{vmatrix} & \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} u_A & v_A \\ u_B & v_B \end{vmatrix} \end{pmatrix} = (M^{-1}) =$$

$$= \begin{pmatrix} u_a & v_a & w_a \\ u_b & v_b & w_b \\ u_c & v_c & w_c \end{pmatrix}.$$

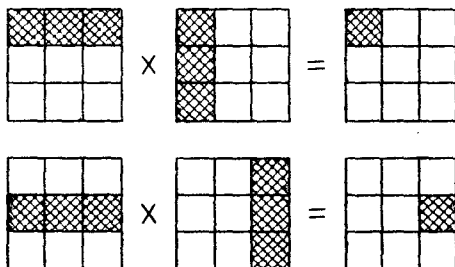
В нашем примере:

$$(M^{-1}) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{\bar{1}}{2} \\ \frac{\bar{1}}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \\ \frac{1}{2} & \frac{\bar{1}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}.$$

4. Проверить найденную обратную матрицу:

$$(M)(M^{-1}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = (I).$$

При перемножении матриц член i -той строки j -того столбца матрицы-произведения получают, суммируя результаты перемножения каждого члена i -той строки 1-й матрицы на соответствующий член j -того столбца 2-й матрицы, что графически можно проиллюстрировать схемой:



В общем случае $(M_1)(M_2) \neq (M_2)(M_1)$.

Для нашего примера:

$$(M)(M^{-1}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = (I).$$

Таким образом, уравнения, выражающие переход от «новых» координатных осей к «старым», запишутся как

$$\vec{a} = u_a \vec{A} + v_a \vec{B} + w_a \vec{C}$$

$$\vec{b} = u_b \vec{A} + v_b \vec{B} + w_b \vec{C}$$

$$\vec{c} = u_c \vec{A} + v_c \vec{B} + w_c \vec{C}.$$

Для нашего случая:

$$\vec{a} = \frac{1}{2} \vec{A} + \frac{1}{2} \vec{B} - \frac{1}{2} \vec{C}$$

$$\vec{b} = -\frac{1}{4}\vec{A} + \frac{1}{4}\vec{B} + \frac{1}{4}\vec{C}$$

$$\vec{c} = \frac{1}{2}\vec{A} - \frac{1}{2}\vec{B} + \frac{1}{2}\vec{C}.$$

Очевидно, что $[u_a v_a w_a]$, $[u_b v_b w_b]$ и $[u_c v_c w_c]$ — символы «старых» осей в «новой» координатной системе.

Чтобы найти параметры $\vec{A}$, $\vec{B}$, $\vec{C}$ по (M) и $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ по (M^{-1}) , надо на матрицу соответствующего преобразования умножить одностолбцовую матрицу, составленную из векторных единиц другой системы.

Действительно, по правилу умножения матриц получим

$$\begin{pmatrix} u_A & v_A & w_A \\ u_B & v_B & w_B \\ u_C & v_C & w_C \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_A \vec{a} + v_A \vec{b} + w_A \vec{c} = \vec{A} \\ u_B \vec{a} + v_B \vec{b} + w_B \vec{c} = \vec{B} \\ u_C \vec{a} + v_C \vec{b} + w_C \vec{c} = \vec{C} \end{pmatrix}$$

и

$$\begin{pmatrix} u_a & v_a & w_a \\ u_b & v_b & w_b \\ u_c & v_c & w_c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{A} \\ \vec{B} \\ \vec{C} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_a \vec{A} + v_a \vec{B} + w_a \vec{C} = \vec{a} \\ u_b \vec{A} + v_b \vec{B} + w_b \vec{C} = \vec{b} \\ u_c \vec{A} + v_c \vec{B} + w_c \vec{C} = \vec{c} \end{pmatrix}$$

Для вычисления абсолютных значений параметров $\vec{A}$, $\vec{B}$, $\vec{C}$ (или $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$) надо извлечь корень из скалярного произведения каждого вектора на самого себя. Так,

$$\vec{A} \times \vec{A} = (u_A \vec{a} + v_A \vec{b} + w_A \vec{c}) (u_A \vec{a} + v_A \vec{b} + w_A \vec{c}).$$

Откуда

$$|\vec{A}| = \sqrt{a^2 u_A^2 + b^2 v_A^2 + c^2 w_A^2 + 2ab u_A v_A \cos \gamma + 2ac u_A w_A \cos \beta + 2bc v_A w_A \cos \alpha},$$

где α , β , γ — осевые углы в старой системе координат, т. е.

$$\alpha = \widehat{bc}, \quad \beta = \widehat{ac}, \quad \gamma = \widehat{ab}.$$

Таким же образом вычисляем $|\vec{B}|$ и $|\vec{C}|$.

По аналогии

$$|\vec{a}| = \sqrt{A^2 u_a^2 + B^2 v_a^2 + C^2 w_a^2 + 2AB u_a v_a \cos \gamma' + 2AC u_a w_a \cos \beta' + 2BC v_a w_a \cos \alpha'},$$

где $\alpha' = \widehat{BC}$, $\beta' = \widehat{AC}$, $\gamma' = \widehat{AB}$ — углы между новыми осями координат.

Для вычисления осевых углов воспользуемся следующей зависимостью:

$$\cos \alpha' = \cos \widehat{BC} = \frac{\vec{B}\vec{C}}{|\vec{B}| |\vec{C}|},$$

$$\cos \beta' = \cos \widehat{AC} = \frac{\vec{A}\vec{C}}{|\vec{A}| |\vec{C}|},$$

$$\cos \gamma' = \cos \widehat{AB} = \frac{\vec{A}\vec{B}}{|\vec{A}| |\vec{B}|},$$

$$\cos \alpha = \cos \widehat{bc} = \frac{\vec{b}\vec{c}}{|\vec{b}| |\vec{c}|} \text{ и т. д.}$$

Так,

$$\begin{aligned} \cos \alpha' &= \frac{1}{BC} (u_B \vec{a} + v_B \vec{b} + w_B \vec{c}) (u_C \vec{a} + v_C \vec{b} + w_C \vec{c}) = \\ &= \frac{1}{BC} (a^2 u_B u_C + b^2 v_B v_C + c^2 w_B w_C + \vec{a} \vec{b} u_C v_B + \\ &+ \vec{a} \vec{c} u_C w_B + \vec{a} \vec{b} u_B v_C + \vec{b} \vec{c} v_C w_B + \vec{a} \vec{c} u_B w_C + \vec{b} \vec{c} v_B w_C) = \\ &= \frac{1}{BC} (a^2 u_B u_C + b^2 v_B v_C + c^2 w_B w_C + ab (u_C v_B + u_B v_C) \cos \gamma + \\ &+ ac (u_C w_B + u_B w_C) \cos \beta + bc (v_C w_B + v_B w_C) \cos \alpha). \end{aligned}$$

Таким же образом определяют β' и γ' , а также α , β и γ .

Если (M_a) — матрица преобразования параметров от установки I к II, а (M_b) — то же от установки II к III, то (M_c) — матрица преобразования от I к III выразится произведением $(M_b)(M_a)$ ¹.

¹ Пусть $\vec{A}_1, \vec{B}_1, \vec{C}_1, \vec{A}_2, \vec{B}_2, \vec{C}_2$ и $\vec{A}_3, \vec{B}_3, \vec{C}_3$ — параметры в I, II и III установках.

$$\text{Если } (M_a) = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}, \text{ то } \begin{aligned} \vec{A}_2 &= a_{11} \vec{A}_1 + a_{12} \vec{B}_1 + a_{13} \vec{C}_1 \\ \vec{B}_2 &= a_{21} \vec{A}_1 + a_{22} \vec{B}_1 + a_{23} \vec{C}_1 \\ \vec{C}_2 &= a_{31} \vec{A}_1 + a_{32} \vec{B}_1 + a_{33} \vec{C}_1. \end{aligned}$$

$$\text{Если } (M_b) = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{pmatrix}, \text{ тогда } \begin{pmatrix} \vec{A}_3 \\ \vec{B}_3 \\ \vec{C}_3 \end{pmatrix} = (M_b) \begin{pmatrix} \vec{A}_2 \\ \vec{B}_2 \\ \vec{C}_2 \end{pmatrix}, \text{ т. е.}$$

Закон, по которому преобразуются параметры ячейки, носит название ковариантного, он же справедлив и для преобразования индексов граней кристалла.

§ 2. ПРЕОБРАЗОВАНИЕ КООРДИНАТ ТОЧЕК (АТОМОВ)

Пусть некоторая точка имеет в старой системе координаты m, n, p , а в новой — MNP . Выразив вектор, идущий из начала координат в эту точку, через старые и новые единицы, получим

$$\vec{AM} + \vec{BN} + \vec{CP} = \vec{am} + \vec{bn} + \vec{cp}.$$

Из системы

$$\vec{a} = u_a \vec{A} + v_a \vec{B} + w_a \vec{C}$$

$$\vec{b} = u_b \vec{A} + v_b \vec{B} + w_b \vec{C}$$

$$\vec{c} = u_c \vec{A} + v_c \vec{B} + w_c \vec{C}$$

следует, что

$$\begin{aligned} \vec{AM} + \vec{BN} + \vec{CP} &= m(\vec{u}_a \vec{A} + \vec{v}_a \vec{B} + \vec{w}_a \vec{C}) + n(\vec{u}_b \vec{A} + \vec{v}_b \vec{B} + \vec{w}_b \vec{C}) + \\ &+ p(\vec{u}_c \vec{A} + \vec{v}_c \vec{B} + \vec{w}_c \vec{C}) = \vec{A}(u_a m + u_b n + u_c p) + \\ &+ \vec{B}(v_a m + v_b n + v_c p) + \vec{C}(w_a m + w_b n + w_c p). \end{aligned}$$

Таким образом,

$$M = u_a m + u_b n + u_c p$$

$$N = v_a m + v_b n + v_c p$$

$$P = w_a m + w_b n + w_c p,$$

$$\begin{aligned} \vec{A}_3 &= \vec{A}_1(b_{11}a_{11} + b_{12}a_{21} + b_{13}a_{31}) + \vec{B}_1(b_{11}a_{12} + b_{12}a_{22} + b_{13}a_{32}) + \\ &+ \vec{C}_1(b_{11}a_{13} + b_{12}a_{23} + b_{13}a_{33}); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \vec{B}_3 &= \vec{A}_1(b_{21}a_{11} + b_{22}a_{21} + b_{23}a_{31}) + \vec{B}_1(b_{21}a_{12} + b_{22}a_{22} + b_{23}a_{32}) + \\ &+ \vec{C}_1(b_{21}a_{13} + b_{22}a_{23} + b_{23}a_{33}); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \vec{C}_3 &= \vec{A}_1(b_{31}a_{11} + b_{32}a_{21} + b_{33}a_{31}) + \vec{B}_1(b_{31}a_{12} + b_{32}a_{22} + b_{33}a_{32}) + \\ &+ \vec{C}_1(b_{31}a_{13} + b_{32}a_{23} + b_{33}a_{33}). \end{aligned}$$

Выразив систему этих уравнений в матричной форме, получим

$$\begin{pmatrix} A_3 \\ B_3 \\ C_3 \end{pmatrix} = (M_c) \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \\ C_1 \end{pmatrix}, \quad \text{где } (M_c) = (M_b)(M_a).$$

т. е. матрица преобразования координат точек —

$$\begin{pmatrix} u_a & u_b & u_c \\ v_a & v_b & v_c \\ w_a & w_b & w_c \end{pmatrix} —$$

оказалась транспонированной от обратной матрицы

$$(M^{-1}) = \begin{pmatrix} u_a & v_a & w_a \\ u_b & v_b & w_b \\ u_c & v_c & w_c \end{pmatrix}.$$

т. е. обратной матрицей, в которой позицию строк занимают столбцы, и наоборот.

Иными словами, для прямого преобразования координат точек (от старых осей к новым) используется обратная транспонированная матрица $(M^{-1})'$. Такой закон преобразования носит название контравариантного. Очевидно, что контравариантно преобразуются и индексы ребер.

§ 3. РАЗБОР ЗАДАЧ

ЗАДАЧА I

А. Параметры кристаллов гипса, отвечающие его минералогической (М) установке, следующие: $a_M = 10,53 \text{ \AA}$, $b_M = 15,18 \text{ \AA}$, $c_M = 6,29 \text{ \AA}$ и $\beta_M = 99^\circ 17'$.

Вустер, расшифровавший структуру этого минерала, предложил другие параметры: $a_B = 10,53 \text{ \AA}$, $b_B = 15,18 \text{ \AA}$, $c_B = 6,55 \text{ \AA}$, $\beta_B = 151^\circ 40'$.

а. Определить матрицу преобразования от минералогической установки к структурной.

б. Какие символы в структурной установке Вустера получат габитусные формы кристаллов гипса — $b\{010\}$, $m\{110\}$, $l\{111\}$, $e\{\bar{1}03\}$, — а также двойнивающая плоскость Q (100) в галльском двойнике (ласточкин хвост)?

в. Подтвердить, пользуясь соответствующей матрицей, что направление штриховки граней форм b и m , совпадающее в морфологической установке с $[001]$, по Вустеру — $[102]$.

г. Показать, пользуясь матрицей перехода от М к В, что объем морфологической ячейки вдвое больше структурной.

РЕШЕНИЕ

а. Чтобы получить матрицу преобразования от одной установки к другой, построим в масштабе проекцию ячеек в плоскости, перпендикулярной оси Y (рис. 95, а), и выразим одни параметры как векторные суммы других:

$$\vec{a}_B = \vec{a}_M$$

$$\vec{b}_B = \vec{b}_M$$

$$\vec{c}_B = -\frac{1}{2}\vec{a}_M + \frac{1}{2}\vec{c}_M.$$

Отсюда

$$(M_{M \rightarrow B}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}.$$

б. Новые символы форм b , m , l и e , а также двойниковой плоскости Q вычисляются по ковариантному закону, т. е. используя матрицу преобразования координатных осей:

$$\begin{pmatrix} h_B \\ k_B \\ l_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_M \\ k_M \\ l_M \end{pmatrix}.$$

Таким образом, грань (111) получит в установке Вустера символ

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 1:1:0 \rightarrow (110), \text{ т. е.}$$

форма $l \{111\} \rightarrow l \{110\}$. Соответственно изменятся и остальные символы:

$$b \{010\} \rightarrow b \{010\}$$

$$m \{110\} \rightarrow m \{22\bar{1}\}$$

$$e \{\bar{1}03\} \rightarrow e \{\bar{1}02\}$$

$$Q(100) \rightarrow Q(20\bar{1}).$$

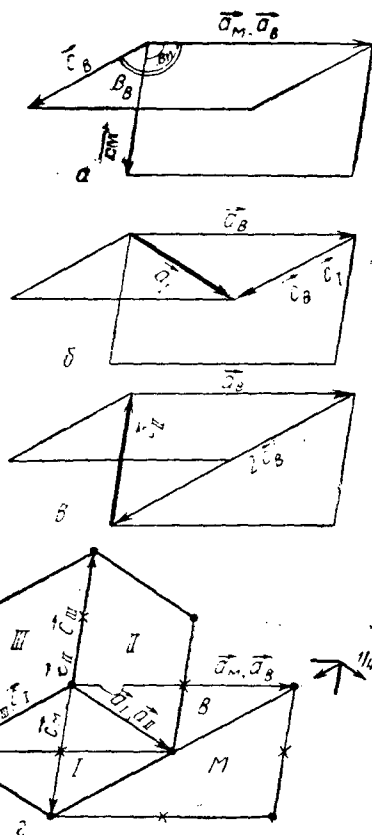


Рис. 95. К задаче 1

в. Символы направлений преобразуются по контравариантному закону, т. е. посредством обратной транспонированной матрицы

$$[(M_{M \rightarrow B})^{-1}]' = (M_{B \rightarrow M})'.$$

По чертежу

$$(M_{B \rightarrow M})' = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 2 \end{pmatrix}.$$

Следовательно,

$$(M_{B \rightarrow M})' = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}.$$

Таким образом,

$$\begin{pmatrix} r_B \\ s_B \\ t_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 2 \end{pmatrix} = 1:0:2 \rightarrow [102].$$

г. Чтобы определить отношение объемов ячеек «М» и «В», вычислим определитель матрицы преобразования осей:

$$|M_{M \rightarrow B}| = \frac{1}{2}, \text{ следовательно, } v_B = \frac{1}{2} v_M.$$

Б. Предложенная Вустером элементарная ячейка структуры гипса оказалась весьма неудачной по форме ($\beta_B \gg 90^\circ$), поэтому впоследствии были предложены три других варианта (I, II, III), причем

$$(M_{B \rightarrow I}) = 101/010/001; \quad (M_{B \rightarrow II}) = 101/010/\bar{1}0\bar{2}$$

и

$$(M_{B \rightarrow III}) = 001/010/\bar{1}0\bar{2}.$$

Пользуясь матрицами перехода от ячейки Вустера к каждой из трех новых ячеек, изобразить их в проекции, перпендикулярной к оси Y. Для ячейки с минимальными параметрами, которая считается стандартной, вычислить значения $|\vec{a}|$, $|\vec{c}|$ и β .

¹ Для проверки перемножим $(M_{M \rightarrow B}) (M_{B \rightarrow M}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$

$$\begin{aligned}\text{Из } (M_{B \rightarrow I}) \quad \vec{a}_I &= \vec{a}_B + \vec{c}_B \\ \vec{b}_I &= \vec{b}_B \\ \vec{c}_I &= \vec{c}_B \quad (\text{рис. 95, б}).\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Из } (M_{B \rightarrow II}) \quad \vec{a}_{II} &= \vec{a}_B + \vec{c}_B = \vec{a}_I \\ \vec{b}_{II} &= \vec{b}_B \\ \vec{c}_{II} &= -\vec{a}_B - 2\vec{c}_B \quad (\text{рис. 95, в}).\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Из } (M_{B \rightarrow III}) \quad \vec{a}_{III} &= \vec{c}_B \\ \vec{b}_{III} &= \vec{b}_B \\ \vec{c}_{III} &= -\vec{a}_B - 2\vec{c}_B = \vec{c}_{II}.\end{aligned}$$

Перенеся начало координат всех ячеек в одну точку, придем к расположению осей рис. 95, г, по которому прочитываем, что минимальными оказываются параметры ячейки II.

В соответствии с изложенным на стр. 131.

$$|\vec{a}_{II}| = \sqrt{a_B^2 + c_B^2 + 2ab \cos \beta_B} = 5,68 \text{ \AA};$$

$$|\vec{b}_{II}| = |\vec{b}_B| = 15,15 \text{ \AA};$$

$$|\vec{c}_{II}| = \sqrt{(-a_B)^2 + (-2c_B)^2 + 2(-a_B)(-2c_B) \cos \beta_B} = 6,29 \text{ \AA};$$

$$\begin{aligned}\cos \beta_{II} &= \cos (\widehat{a_{II} c_{II}}) = \frac{\vec{a}_{II} \vec{c}_{II}}{a_{II} c_{II}} = \frac{(\vec{a}_B + \vec{c}_B) (-\vec{a}_B - 2\vec{c}_B)}{a_{II} c_{II}} = \\ &= \frac{-a_B^2 - a_B c_B \cos \beta_B - 2c_B^2 - 2a_B c_B \cos \beta_B}{a_{II} c_{II}} = -0,4041,\end{aligned}$$

откуда $\beta_{II} = -66^\circ 10'$ или $113^\circ 50'$.

В. Вустер установил для гипса федоровскую группу $C_{2h}^6 = C \frac{2}{c}$.

Дать обозначения этой группы по Герману — Могену для установок I, II, III и минералогической (М).

РЕШЕНИЕ

Обратим внимание на то, что решетка непримитивная (C), поэтому плоскость c чередуется с n , а ось 2 с 2_1 , т. е. $C \frac{2}{c} = C \frac{2(2_1)}{c(n)}$.

Направление скольжения чередующихся плоскостей показано стрелками в правом верхнем углу рис. 95. Из рисунка убеждаемся, что ячейка «I» оказывается объемноцентрированной, и так как трансляционный вектор плоскости с ячейки Вустера — $\vec{t}_c(\text{B})$ — направлен вдоль $\vec{c}_1$, то $C_{2h}^6 = I \frac{2}{c}$; однако трансляционный вектор клиноплоскости ячейки Вустера — $t_{ab}(\text{B})$ — совпадает с $t_a(\text{I})$, поэтому $C_{2h}^6 = I \frac{2(2_1)}{c(a)}$.

В ячейке «II» центрирована грань $c_{II} b_{II}$, т. е. ячейка — A. При этом $\vec{t}_c(\text{B}) = \vec{t}_{ac}(\text{II})$, а $\vec{t}_{ac}(\text{B}) = \vec{t}_a(\text{II})$, следовательно,

$$C_{2h}^6 = A \frac{2}{n} = A \frac{2(2_1)}{n(a)}.$$

Ячейка «III» также имеет дополнительный узел на грани A, но при этом $\vec{t}_c(\text{B})$ совпадает с $\vec{t}_a(\text{III})$, а $\vec{t}_{ac}(\text{B})$ остается диагональным вектором $\vec{t}_{ac}(\text{III})$, откуда

$$C_{2h}^6 = A \frac{2}{a} = A \frac{2(2_1)}{a(n)}.$$

В морфологической M ячейке центрированными будут все грани (F), при этом $\vec{t}_c(\text{B})$ направлен по одной диагонали грани ячейки M, а $\vec{t}_{ac}(\text{B})$ — по другой; величины скольжения составляют $\frac{1}{4}$ соответствующей диагонали, отсюда

$$C_{2h}^6 = F \frac{2}{d} = F \frac{2(2_1)}{d(d')}.$$

Итак,

$$\begin{aligned} C_{2h}^6 &= C \frac{2(2_1)}{c(n)} (\text{B}) = I \frac{2(2_1)}{c(a)} (\text{I}) = A \frac{2(2_1)}{n(a)} (\text{II}) = \\ &= A \frac{2(2_1)}{a(n)} (\text{III}) = F \frac{2(2_1)}{d(d')} (\text{M}). \end{aligned}$$

Г. Вычислить в стандартной для гипса установке (ячейка II) координаты атомов, если по Вустеру¹

$$4\text{Ca и } 4\text{S} - (e) : Oy \frac{1}{4}, \dots, \text{ где}$$

$$y_{\text{Ca}} = 0,420, \quad y_{\text{S}} = -0,083.$$

¹ Обратим внимание на разнородность данных по гипсу; так, морфологическое описание соответствует либо установке M, либо установке II, при этом параметры ячейки даются в установке II, а координаты атомов — по Вустеру; проекция же структуры гипса, приводимая всюду, сделана применительно к ячейке I (см., например, У. Брэгг, Г. Кларингбулл. Кристаллическая структура минералов. М., «Мир», 1967, стр. 146).

$$\left. \begin{array}{l} 8 \text{ O}_I \\ 8 \text{ O}_{II} \\ 8 \text{ O}(\text{H}_2\text{O}) \end{array} \right\} - (f) : xyz, \dots$$

где

$$\begin{aligned} x_{\text{O}_I} &= 0,033, & x_{\text{O}_{II}} &= 0,241, & x_{\text{O}(\text{H}_2\text{O})} &= 0,128, \\ y_{\text{O}_I} &= 0,140, & y_{\text{O}_{II}} &= 0,026, & y_{\text{O}(\text{H}_2\text{O})} &= 0,314, \\ z_{\text{O}_I} &= -0,018, & z_{\text{O}_{II}} &= 0,066, & z_{\text{O}(\text{H}_2\text{O})} &= 0,165. \end{aligned}$$

РЕШЕНИЕ

Координаты атомов преобразуются по контравариантному закону, следовательно, для расчета xyz (II) и по xyz (B) надо воспользоваться $(M_{II \rightarrow B})'$, которую легко получить из заданной (стр. 136) $(M_{B \rightarrow II})$.

$$\text{Если } (M_{B \rightarrow II}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & \bar{2} \end{pmatrix}, \text{ то } (M_{II \rightarrow B}) = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}, \text{ а}$$

$$(M_{II \rightarrow B})' = \begin{pmatrix} 2 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}.$$

Для иллюстрации возьмем несколько точек одной системы, например O_I . Координаты исходной точки $(xyz(B)) = 0,033, 0,140, -0,018$ в новой установке получим следующим образом:

$$\begin{pmatrix} 2 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0,033 \\ 0,140 \\ 0,018 \end{pmatrix} = \begin{aligned} (2 \times 0,033) + 0,018 &= 0,084 = x(II) \\ 0,140 &= y(II) \\ 0,033 + 0,018 &= 0,051 = z(II). \end{aligned}$$

Пусть 2-я точка получена из 1-й переносом вдоль $\vec{T}_C$, т. е. $\text{т. 2 (B)} = \text{т. 1 (B)} \times \vec{T}_C = 0,533; 0,640; 0,018$, тогда

$$\begin{pmatrix} 2 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0,533 \\ 0,640 \\ 0,018 \end{pmatrix} = \begin{aligned} (2 \times 0,533) + 0,018 &= 1,084 \rightarrow 0,084 = x(II) \\ 0,640 &= 0,5 + 0,140 = y(II) \\ 0,533 + 0,018 &= 0,551 = 0,5 + 0,051 = z(II). \end{aligned}$$

Вычисленные значения xyz (II) позволяют заключить, что если в ячейке Вустера 2-я точка связана с 1-й переносом $\vec{T}_C$, то в установке II те же точки связаны переносом $\vec{T}_A$: $\text{т. 2 (B)} = \text{т. 1 (B)} \times \vec{T}_C$, а $\text{т. 2 (II)} = \text{т. 1 (II)} \times \vec{T}_A$.

Возьмем такую 3-ю точку, которая связана с 1-й отражением в плоскости c , находящейся на нулевом уровне, т. е. т. 3 (B) = т. 1 (B) $\times c = (0,033; 0,140; 0,5+0,018) = (0,033; 0,140; 0,482)$, тогда

$$(M_{II \rightarrow B})' \begin{pmatrix} 0,033 \\ 0,140 \\ 0,482 \end{pmatrix} = \begin{matrix} -0,0416 = 0,584 = x \text{ (II)} \\ 0,140 = y \text{ (II)} \\ -0,449 \rightarrow 0,551 = z \text{ (II)}, \end{matrix}$$

т. е., как и следовало ожидать, оказалось, что если т. 3 (B) = т. 1 (B) $\times c$, то т. 3 (II) = т. 1 (II) $\times n$.

Наконец, если т. 4 (B) = т. 1 (B) $\times n$, расположенной на высоте $\frac{1}{4} \vec{T}_b$, т. е. т. 4 (B) = (0,533; 0,36; 0,482), тогда

$$(M_{II \rightarrow B})' \begin{pmatrix} 0,533 \\ 0,36 \\ 0,482 \end{pmatrix} = \begin{matrix} 0,584 = 0,5 + 0,084 = x \text{ (II)} \\ 0,36 = y \text{ (II)} \\ 0,051 = z \text{ (II)}. \end{matrix}$$

Таким образом, т. 4 (II) = т. 1 (II) $\times a$, причем плоскость a расположена на высоте $\frac{1}{4} \vec{T}_b$.

Итак, результаты преобразования координат точек подтвердили выводы, сделанные в разделе В этой задачи графически, а именно $C \frac{2(2_1)}{c(n)}$ по Вустеру соответствует $A \frac{2(2_1)}{n(a)}$ в установке II.

Д. Вычислить символ двойнивающей плоскости $P_{дв}$ парижского двойника гипса в стандартной установке, если в минералогической установке $P_{дв}(101)$.

РЕШЕНИЕ

Для определения $(h_p k_p l_p)$ надо использовать матрицу прямого преобразования, т. е. $(M_{M \rightarrow II})$, которую можно получить из известных $(M_{B \rightarrow II})$ и $(M_{M \rightarrow B})$:

$$(M_{M \rightarrow II}) = (M_{B \rightarrow II}) (M_{M \rightarrow B}) \text{ (см. стр. 132).}$$

Для нашего случая

$$(M_{M \rightarrow II}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & \bar{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}.$$

Отсюда

$$\begin{pmatrix} h_p \\ k_p \\ l_p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \bar{1} \end{pmatrix} = 1:0:\bar{1} \rightarrow (10\bar{1}).$$

ЗАДАЧА II

А. Для структуры кальцита в справочниках приводятся следующие данные: $a=6,37 \text{ \AA}$, $\alpha=46^\circ 05'$, федоровская группа $R\bar{3}c$.

$$\text{Ca} - 2(b): \pm \left(\frac{1}{4} \quad \frac{1}{4} \quad \frac{1}{4} \right)$$

$$\text{C} - 2(a): \left(000, \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \right)$$

$$\text{O} - 2(e): \left(u \bar{u} 0 \circ; \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} \circ \right),$$

где $u=0,26$.

Описать структуру кальцита в гексагональной системе координат.

РЕШЕНИЕ

Для соединений, кристаллизующихся по федоровской группе $R\bar{3}c$, приводятся описания, относящиеся либо к началу координат в точке $\bar{3}$, либо в 32 (см. стр. 95), поэтому прежде всего необходимо выяснить, к какому началу относятся эти данные.

Однозначный ответ дает позиция атомов кислорода: начало выбрано в точке 32, так как в другом случае ($\bar{3}$) атому с координатами $u\bar{u}0$ соответствовал бы атом $\bar{u}u0$. Очевидно также, что атом углерода как центр карбонатного треугольного иона не может оказаться в центре инверсии — особой точке $\bar{3}$.

Для определения параметров гексагональной ячейки получим ($M_{rh \rightarrow hex}$); по чертежу (рис. 96)

$$\vec{A} = \vec{a} - \vec{b}$$

$$\vec{B} = \vec{b} - \vec{c}$$

$$\vec{C} = \vec{a} + \vec{b} + \vec{c}.$$

Таким образом,

$$(M_{rh \rightarrow hex}) = \begin{pmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 1 & \bar{1} \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}.$$

На основании сказанного ранее (стр. 131)

$$\begin{aligned}
 |\vec{A}| &= \sqrt{(\vec{a} - \vec{b})^2} = \sqrt{a^2 + b^2 - 2ab \cos \alpha} = \sqrt{2a^2 - 2a^2 \cos \alpha} = \\
 &= a \sqrt{2(1 - \cos \alpha)} = 6,37 \sqrt{2(1 - \cos 46^\circ 05')} = 4,99 \text{ \AA}; \\
 |\vec{C}| &= \sqrt{(\vec{a} + \vec{b} + \vec{c})^2} = \\
 &= \sqrt{a^2 + b^2 + c^2 + 2ab \cos \alpha + 2bc \cos \alpha + 2ac \cos \alpha} = \\
 &= \sqrt{3a^2 + 6a^2 \cos \alpha} = a \sqrt{3(1 + 2 \cos \alpha)} = \\
 &= 6,37 \sqrt{3(1 + 2 \cos 46^\circ 05')} = 17,06 \text{ \AA}.
 \end{aligned}$$

Для определения координат точек составим обратную транспонированную матрицу, т. е. $(M_{hex \rightarrow rh})'$. Из чертежа рис. 96

$$(M_{hex \rightarrow rh}) = \begin{pmatrix} \frac{2}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{2}{3} & \frac{1}{3} \end{pmatrix}.$$

Откуда

$$(M_{hex \rightarrow rh})' = \begin{pmatrix} \frac{2}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{2}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \end{pmatrix}.$$

Для атома $u \bar{u} 0$

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = (M_{hex \rightarrow rh})' \begin{pmatrix} u \\ \bar{u} \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,26 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix},$$

т. е. точке $u\bar{u}0$ в ромбоэдрической установке соответствует в гексагональном репере точка $x00$, где $x = u = 0,26$.

Для $u\bar{u}0 \odot$ получим $x00$, $0x0$ и $\bar{x}x0$, а для

$$\frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} \odot -\bar{x}0 \frac{1}{2}, 0\bar{x} \frac{1}{2} \text{ и } x\bar{x} \frac{1}{2}.$$

Стоит убедиться, что и в гексагональной системе координат каждая тройка атомов связана осью 3-го порядка (стр. 123).

Для атомов Са вместо $\pm \left(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \right)$ получим $00 \frac{1}{4}$, а для атомов С координаты 000 и $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ преобразуются соответственно в 000 и $00 \frac{1}{2}$.

Координаты всех атомов в гексагональной ячейке ($18O$, $6Ca$ и $6C$) получим, приложив к каждому из атомов

$$\vec{T}_{000} \rightarrow \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3} \text{ и } \vec{T}_{000} \rightarrow \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{2}{3},$$

т. е. добавив к координатам каждой точки «постоянную» 000 , $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3}$, $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{2}{3}$.

Б. Пересчитать «ромбоэдрические» координаты атомов структуры кальцита применительно к стандартному началу координат ($\bar{3}$).

РЕШЕНИЕ

Поставленная задача решается чрезвычайно просто в гексагональной системе, поэтому сначала найдем отнесенные к новому началу «гексагональные» координаты атомов. Поскольку точка $\bar{3}$ отстоит от точки 32 на $\frac{1}{4} \vec{T}_C$, прибавляем к координатам каждого атома $00 \frac{1}{4}$:

$$000 \rightarrow 00 \frac{1}{4}, x00 \rightarrow x0 \frac{1}{4}, 0x0 \rightarrow 0x \frac{1}{4}, \bar{x}0 \frac{1}{2} \rightarrow \bar{x}0 \frac{3}{4} \text{ и т. д.}$$

Преобразуя полученные таким образом координаты точек к ромбоэдрической системе, следует использовать

$$(M_{rh \rightarrow hex})' = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ \bar{1} & 1 & 1 \\ 0 & \bar{1} & 1 \end{pmatrix},$$

что даст для атомов кислорода вместо тройки точек

$$x0 \frac{1}{4}; 0x \frac{1}{4}; \bar{x} \frac{1}{4} = 0,26 \ 0 \ \frac{1}{4}; 0 \ 0,26 \ \frac{1}{4}; 0,26 \ 0,26 \ \frac{1}{4} \rightarrow \\ \rightarrow 0,51 \ 0,01 \ \frac{1}{4} \odot = v, \frac{1}{2} - v, \frac{1}{4} \odot,$$

а вместо

$$\bar{x}0 \frac{3}{4}, 0\bar{x} \frac{3}{4}, xx \frac{3}{4} \rightarrow \bar{v}, \frac{1}{2} + v, \frac{3}{4} \odot.$$

где $v = 0,51$.

Атомы С займут позицию $\mp\left(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}\right)$, а атомы Са — $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ и 000.

В. Морфологической ячейкой структуры кальцита обычно считают ромбоэдр, у которого $a=6,41 \text{ \AA}$ и $\alpha=101^\circ 55'$. Грани такого ромбоэдра параллельны плоскостям спайности кальцита.

Показать, что такой ромбоэдр «М», не будучи параллелепипедом повторяемости, не может считаться ячейкой структуры кальцита. Найти параметры истинной морфологической ячейки (М).

РЕШЕНИЕ

Перейдем к более наглядной гексагональной системе координат. По формулам, приведенным на стр. 143.

$$A_{\epsilon M} = a_{\epsilon M} \sqrt{2(1 - \cos \alpha)} = 6,41 \sqrt{2(1 - \cos 101^\circ 55')} = 9,94 \text{ \AA},$$

$$C_{\epsilon M} = c_{\epsilon M} \sqrt{3(1 + 2 \cos \alpha)} = 6,41 \sqrt{3(1 + 2 \cos 101^\circ 55')} = 8,506 \text{ \AA}.$$

Таким образом, оказалось, что по сравнению со структурной гексагональной ячейкой у только что полученной вдвое укорочено вертикальное ребро $c \left(C_{\epsilon M} = \frac{\vec{T}_c}{2} l \right)$ и во столько же раз удлиненно горизонтальное. Следовательно,

$$(M_{hex \rightarrow hex \epsilon M}) = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix},$$

а

$$(M_{hex \epsilon M \rightarrow hex}) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}.$$

Иными словами, ребра этой гексагональной «ячейки» не являются трансляционными векторами, следовательно, и исходный ромбоэдр нельзя считать ячейкой структуры кальцита.

Чтобы найти настоящую морфологическую ячейку и связанную с ней гексагональную ячейку, построим сначала проекцию задан-

ной псевдоячейки — спайного ромбоэдра (рис. 97) ¹. Вершины его должны находиться на высоте 0, $\frac{1}{3}$ и $\frac{2}{3}$ своей гексагональной «ячейки», т. е. на высоте 0, $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{3}$ и $\frac{1}{2}$ структурной гексагональной ячейки (над этим ромбоэдром окажется второй с вершинами на уровне $\frac{1}{2}$, $\frac{2}{3}$, $\frac{5}{6}$ и 0). Трансляционный вектор вдоль ребер спайного ромбоэдра, как очевидно из рисунка, оказывается в два раза больше его ребра.

Переход к истинной морфологической ячейке от псевдоячейки выразится, таким образом, матрицей следующего вида:

$$(M_{rh \leftarrow M \rightarrow rhM}) = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}.$$

Тот же рисунок позволяет увидеть, что перейти к гексагональной морфологической ячейке от гексагональной структурной ячейки можно, используя

$$(M_{hex \rightarrow hexM}) = \begin{pmatrix} 4 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Таким образом,

$$A_M = 2A_{\leftarrow M \rightarrow} = 4A,$$

$$C_M = 2C_{\leftarrow M \rightarrow} = C,$$

$$a_M = 2a_{\leftarrow M \rightarrow},$$

$$\alpha_M = \alpha_{\leftarrow M \rightarrow}.$$

Г. Найти координаты атомов структуры кальцита в морфологической (rh_M) установке, если известны их координаты в структурной (rh) установке.

РЕШЕНИЕ

Координаты атомов преобразуются по контравариантному закону, т. е. с помощью матрицы $(M_{rhM \rightarrow rh})'$, которую находим либо

¹ Такой ромбоэдр представляет собой искаженную ячейку структуры NaCl, в которой роль сферических ионов хлора играют треугольные карбонатные группы, расположенные в плоскостях, перпендикулярных главной оси ромбоэдра. Такая «замена» значительно искажила кубическую плотнейшую упаковку, снизив $\frac{c}{a}$ с $\sqrt{6} \approx 2,5$ до $1,71 = \frac{17,02}{4,98} : 2$ и превратив куб в ромбоэдр с углом $\alpha = 101^\circ 55'$ ($\vec{T}_c$ структуры вдвое превышает $\vec{T}_c$ упаковки, так как треугольники CO_3 , находящиеся друг под другом, связаны инверсией, т. е. «антипараллельны»).

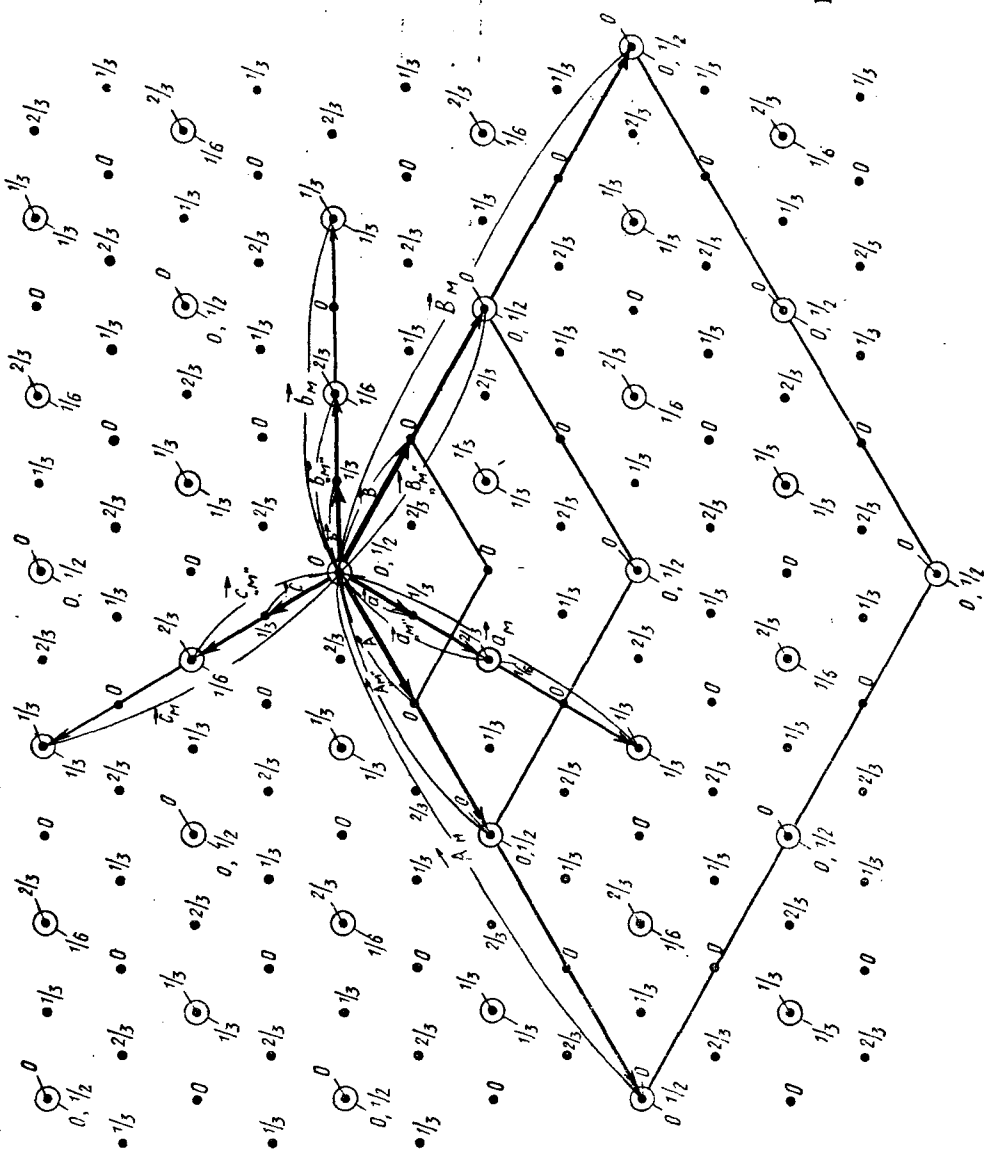


Рис. 97. К задаче 2

непосредственно по чертежу (рис. 97), либо, исходя из проще определяемой матрицы $(M_{rh \rightarrow rhM}) = 3\bar{1}\bar{1}/\bar{1}\bar{3}\bar{1}/\bar{1}\bar{1}\bar{3}$. Пользуясь

$$(M_{rhM \rightarrow rh})' = (M_{rhM \rightarrow rh}) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{2} & \frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{2} \end{pmatrix},$$

получим для атомов кислорода

$$\frac{1}{4}x + \frac{3}{16}, \quad \frac{1}{4}x + \frac{5}{16}, \quad \frac{1}{4} \odot = s, \quad \frac{1}{2} - s, \quad \frac{1}{4} \odot$$

(из «структурных» координат $x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{4} \odot$) и

$$\frac{1}{4}x + \frac{5}{16}, \quad \frac{1}{4}x + \frac{7}{16}, \quad \frac{1}{2} \odot = \frac{1}{2} - s, \quad \frac{1}{4} + s, \quad \frac{1}{2} \odot$$

(из «структурных» координат $\bar{x}, \frac{1}{2} + x, \frac{3}{4} \odot$), поскольку $x = 0,51, s = 0,315$.

Остальные атомы при преобразовании не изменяют свои относительные координаты $(\text{Ca} - 000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \text{C} - \pm \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$.

Объем морфологической (rh_M) ячейки в 16 раз больше объема структурной (rh) ячейки $\left(\begin{vmatrix} 3 & \bar{1} & \bar{1} \\ \bar{1} & 3 & \bar{1} \\ \bar{1} & \bar{1} & 3 \end{vmatrix} \right) = 16$, т. е. морфологическая

ячейка содержит 15 дополнительных узлов, позицию которых легче записать относительно структурных реперов; координаты тех же узлов в морфологической установке рассчитаем, пользуясь $(M_{rhM \rightarrow rh})'$ или $(M_{rhM \rightarrow hex})'$, что даст для узлов, имеющих в структурной установке координаты

$$1. 100 \odot \left(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3} \right)^1, \quad 2. 11\bar{1} \odot \left(\frac{2}{3} \frac{4}{3} \frac{1}{3} \right),$$

$$3. 110 \odot \left(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{2}{3} \right), \quad 4. 20\bar{1} \odot \left(\frac{5}{3} \frac{4}{3} \frac{1}{3} \right) \text{ и}$$

$$5. 2\bar{1}0 \odot \left(\frac{5}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3} \right),$$

¹ В скобках указаны координаты одного из трех узлов в структурном гексагональном репере.

соответственно координаты

$$1. \frac{1}{2} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \odot, \quad 2. \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \odot, \quad 3. \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{2} \odot, \\ 4. \frac{3}{4} \frac{1}{4} 0 \odot \text{ и } 5. \frac{3}{4} 0 \frac{1}{4} \odot.$$

Таким образом, $a_{rhM} = 12,82 \text{ \AA}$, $\alpha = 101^\circ 55'$. Атомы занимают следующие позиции:

$$\left(000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \odot, \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2} \odot, \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{2} \odot, \frac{3}{4} \frac{1}{4} 0 \odot, \frac{1}{4} \frac{3}{4} 0 \odot\right) + 32 \text{Ca} \left(000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right) \pm 32 \text{C} \left(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}\right) + 96 \text{O} \\ \left(s, \frac{1}{2} - s, \frac{1}{4} \odot; \frac{1}{2} - s, \frac{1}{4} + s, \frac{1}{2} \odot\right),$$

где $s = 0,315$.

Д. Записать символы спайного, тупого и двух острых ромбоэдров кристаллов кальцита в структурных реперах, если в морфологической установке эти символы соответственно равны $\{10\bar{1}1\}$, $\{01\bar{1}2\}$, $\{02\bar{2}1\}$ и $\{40\bar{4}1\}$.

Для преобразования индексов символов граней используются прямые матрицы, в данном случае

$$(M_{hexM \rightarrow hex}) = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

а затем

$$(M_{hex \rightarrow rh}) = \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3} / \frac{\bar{1}}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3} / \frac{\bar{1}}{3} \frac{\bar{2}}{3} \frac{1}{3}.$$

Для спайного ромбоэдра в гексагональном репере получим

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{4} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \rightarrow \frac{1}{4} : 0 : 1 \rightarrow 1 : 0 : 4 \rightarrow (10\bar{1}4).$$

В структурном (rh) репере

$$\begin{pmatrix} \frac{2}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \\ \frac{\bar{1}}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \\ \frac{\bar{1}}{3} & \frac{\bar{2}}{3} & \frac{1}{3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{2}{3} + \frac{4}{3} \\ \frac{\bar{1}}{3} + \frac{4}{3} \\ \frac{\bar{1}}{3} + \frac{4}{3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \rightarrow 2 : 1 : 1 \rightarrow (211).$$

Соответственно

$$\{01\bar{1}2\}_{hexM} \rightarrow \{01\bar{1}8\}_{hex} \rightarrow \{332\}_{rh}$$

$$\{02\bar{2}1\}_{hexM} \rightarrow \{01\bar{1}2\}_{hex} \rightarrow \{110\}_{rh}$$

$$\{40\bar{4}1\}_{hexM} \rightarrow \{10\bar{1}1\}_{hex} \rightarrow \{100\}_{rh}.$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕДОРОВСКИХ ГРУПП СИММЕТРИИ ПО МОДЕЛЯМ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

При определении федоровских групп по моделям кристаллических структур прежде всего следует выбрать элементарную ячейку структуры (ячейку Бравэ) и определить тип решетки Бравэ.

Правила выбора ячейки Бравэ структуры те же, что и при выборе ячейки Бравэ пространственной решетки (см. стр. 11).

Если вопрос о типе центрировки может быть сразу решен однозначно, то определение сингонии (системы) только по метрике ячейки, выделенной на модели, может привести к ошибкам. Так, параметры $a \neq b \neq c$ при $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ могут определять не только ромбический, но и моноклинный кристалл (β случайно может оказаться очень близким к 90° или даже равным 90°). При $a = b = c$ и $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ кристалл может оказаться не только тетрагональным, но даже и ромбическим. Поэтому, делая окончательный вывод о сингонии, надо доказать, что те или иные константы не случайны, а предопределены элементами симметрии. Так, в кубической сингонии равенство a , b и c диктуется диагональной осью 3, в тетрагональной равенство a и b — какой-нибудь осью 4-го порядка, в ромбической сингонии равенство осевых углов 90° — тремя неэквивалентными взаимно перпендикулярными особыми направлениями и т. д.

Структура марказита, FeS_2 . Форма ячейки (рис. 98, а) позволяет предположить ромбическую сингонию, которая, однако, должна быть подтверждена сочетанием элементов, определяющим эту сингонию. Фактически вопрос о сингонии в данном случае решается параллельно с определением пространственной группы.

Решетка Бравэ в структуре марказита примитивная, так как, хотя атомы железа есть и в вершинах ячейки и в ее центре, ориентация гантелей S_2 «отвергает» диагональную ($\vec{T}_1$) трансляцию.

Определяя федоровскую группу, целесообразно для начала предположить голоэдрию, — она подтвердится, если удастся найти, например, три взаимно перпендикулярные плоскости симметрии, параллельные граням ячейки Бравэ (плоскости, как правило, находить легче, чем оси).

По рис. 98, б без труда находим вертикальную зеркальную плоскость (m) и вертикальную клиноплоскость (n), отстоящую от начала координат на $\frac{1}{4}\vec{T}_a^1$. Голоэдрию подтверждает горизонтальная клиноплоскость (n), расположенная на высоте $\frac{1}{4}\vec{T}_c$. О том же говорит и отчетливо видный центр инверсии, совпадаю-

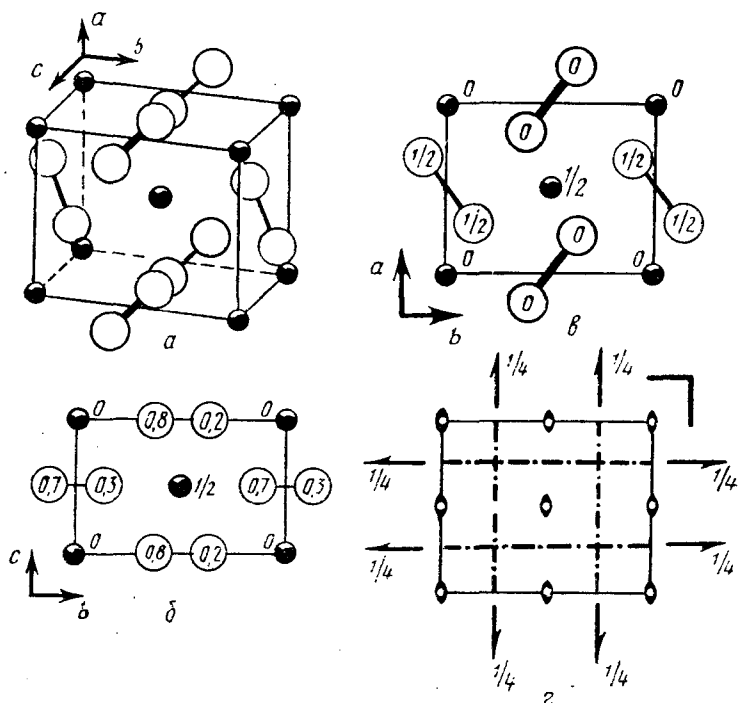


Рис. 98. К структуре марказита, FeS_2 : а — общий вид; б — проекция структуры на плоскость осей YZ ; в — проекция структуры на плоскость осей XY отвечает стандартному аспекту; г — федоровская группа D_{2h}^{12} в стандартном аспекте $Pnmm$

щий с атомом Fe. Из трех возможных аспектов найденной федоровской группы— $Pnmm$, $Pnmm$, $Pnmm$ —за стандартный принимают последний (см. стр. 62).

План структуры марказита и его федоровская группа в установке $Pnmm$ даны на рис. 98, в и г, из которого видно, что начало

¹ Отыскивая элементы симметрии, стоит сначала обращать внимание на те атомы, которых меньше (атомы Fe), не забывая, однако, проверять свое предположение по всем прочим (атомы S).

координат совпадает со стандартом Интер. таблиц. Атомы занимают следующие позиции: Fe — инвариантную (симметрия позиции $2/m$) и S — дивариантную (позиция m , степени свободы вдоль осей X и Y). Размножив на графике группы $Pnmm$ исходные точки (000 и $xy0$), получим координаты остальных точек и определим кратность позиции¹.

Полная запись структурных данных для марказита: федоровская группа $Pnmm$ (D_{2h}^{12}); $a = 4,436 \text{ \AA}$,

$$b = 5,414 \text{ \AA} \quad \text{и} \quad c = 3,381 \text{ \AA}.$$

$$\text{Fe} - 2(a) : 000, \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}.$$

$$\text{S} - 4(g) : xy0; \quad \frac{1}{2} + x, \quad \frac{1}{2} - y, \quad \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{2} - x, \quad \frac{1}{2} + y, \quad \frac{1}{2}; \quad \bar{x}\bar{y}0.$$

$$x = 0,200; \quad y = 0,378.$$

Таким образом, общее число параметров структуры марказита равно пяти² — два относятся к атомам (x, y), три — к ячейке (a, b, c).

Ниже даны параметры для некоторых соединений, изоструктурных марказиту.

Вещество	a	b	c	x	y
FeP_3	4,975	5,657	2,725	0,16	0,37
FeAs_2	5,25	5,92	2,85	0,175	0,361
CoTe_2	5,301	6,298	3,882	0,22	0,36

Структура SO_2 . По метрике элементарной ячейки (рис. 99, а) можно было бы предположить кубическую сингонию. Однако отсутствие осей 3-го порядка заставляет отвергнуть ее. Однозначно говорит о симметрии более низкой, чем кубическая, и центрированность только одной пары граней (в установке, данной на чертеже, — граней A). Тетрагональная сингония также отпадает, поскольку отсутствуют какие-либо оси 4-го порядка (поворотные, инверсионные или винтовые). «Спустившись» до ромбической сингонии, попытаемся подтвердить ее соответствующим комплексом элементов симметрии.

¹ Кратность целесообразно проверить расчетом (стр. 113): порядок группы mmm , а следовательно и $Pnmm$, равен 8, поэтому кратность системы с величиной симметрии $4\left(\frac{2}{m}\right)$ равна $\frac{8}{4} = 2$, а системы с величиной симметрии

$$2(m) = \frac{8}{2} = 4.$$

² Хотя обычно, говоря о параметрах структуры, подразумевают лишь параметры атомов.

Взаимное расположение молекул SO_2 (рис. 99, б) позволяет быстро найти вертикальные плоскости (a и b), отстоящие от начала координат на $\frac{1}{4}\vec{T}_a$ и $\frac{1}{4}\vec{T}_b$. Нетрудно увидеть и их произведение — вертикальную поворотную ось 2-го порядка, проходящую через начало координат.

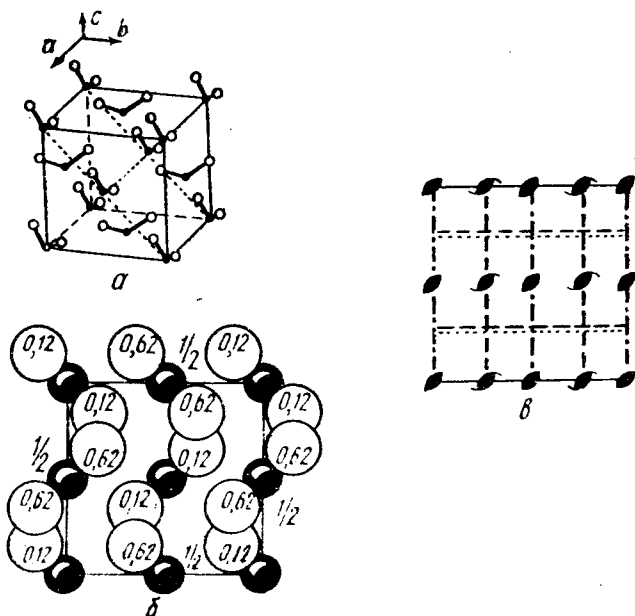


Рис. 99. К структуре SO_2 : а — общий вид, б — проекция структуры на плоскость осей XY ; в — пространственная группа C_{2v}^{18} в стандартной установке $Aba2$

Об отсутствии горизонтальной плоскости симметрии (и центра инверсии!) говорит полярная ориентировка всех молекул вдоль оси 2 (все молекулы смотрят «носиком» в одну сторону). Остановившись, таким образом, на федоровской группе $Aba2 = Ab(\equiv c)a(n)2(2_1)$ (рис. 99, в). Переход к более привычной C -установке $[Ab(\equiv c)a(n)2(2_1) = C2(2_1)c(n)a(\equiv b) = C2ca]$ направит единственную поворотную ось второго порядка вдоль оси X или Y , однако в классе C_{2v} аспект $mm2$ предпочтительней, чем $2mm$ или $m2m$.

Начало координат на модели отвечает стандарту — на оси 2 (особых точек в группах класса C_{2v} нет). Атомы серы занимают моновариантную позицию симметрии 2 ($00z$); атомы железа — общую (xyz). Размножив исходные точки на проекции, получим координаты всех атомов.

$$\begin{aligned}
S &= 4(a) : 00z; \frac{1}{2} \frac{1}{2} z; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} + z; \\
O &= 8(b) : xyz; \bar{x}\bar{y}z; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z; \\
x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z; \bar{x}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} + z; \\
&\frac{1}{2} + x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z.
\end{aligned}$$

Непримитивный тип решетки Бравэ позволяет применить сокращенную запись

$$\begin{aligned}
S &= 4(a) : 00z, \frac{1}{2} \frac{1}{2} z; \\
O &= 8(b) : xyz; \bar{x}\bar{y}z; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z + \\
&+ (000, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}).
\end{aligned}$$

Полная характеристика структурного типа SO_2 должна включать параметры ячейки ($a = 6,07 \text{ \AA}$, $b = 5,94 \text{ \AA}$ и $c = 6,14 \text{ \AA}$) и параметры атомов ($x_0 = 0,140$; $y_0 = 0,150$ и $z_0 = 0,118$ при $z_S = 0$).

Структура тенорита, CuO . Один непрямой угол элементарной ячейки (рис. 100, а и б) позволяет предположить моноклинную сингонию. В этом случае должно существовать одно особое направление, перпендикулярное косоугольной грани ячейки, — либо ось 2-го порядка, либо нормаль к плоскости, либо и то и другое одновременно.

Нетрудно увидеть, что в структуре тенорита такое особое направление представлено во всяком случае поворотной осью 2-го порядка, которая проходит через центры искаженных тетраэдров, занятых атомами кислорода.

Центры инверсии, которые в лентах $[\text{CuO}_4/4]$ — на рис. 100, а они параллельны плоскости (110) — занимают центры прямоугольников (атомы Cu) и середины общих ребер, заставляют отнести эту структуру к голоэдри; наличие же двух систем центров предопределяет непримитивный тип решетки Бравэ; в нашей установке структура представлена C -ячейкой.

Взаимодействие осей 2-го порядка (2 чередуется с 2_1) и центров инверсии позволяет получить в качестве результирующих плоскости c и чередующиеся с ними плоскости n . Вторые проходят через начало координат представленной модели, первые отстоят от него на $\frac{1}{4} \vec{T}_b$ (рис. 100, б).

Таким образом, федоровская группа $C \frac{2}{C} = C_{2h}^6$.

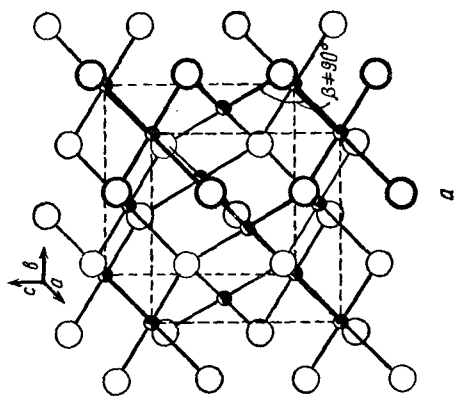
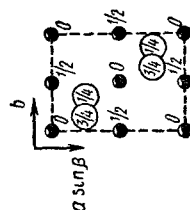
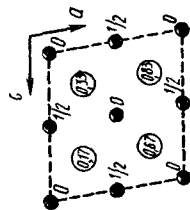
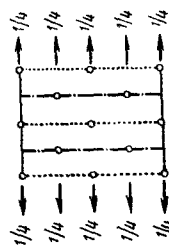
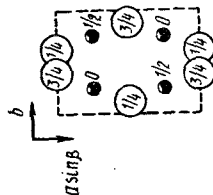
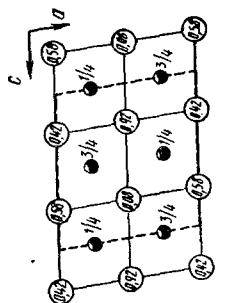


Рис. 100. К структуре тенорита, CuO : а — общий вид структуры б — проекции структуры; начало координат — в атоме меди; в — проекции структуры и графика пространственной группы $C1 - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2}$ начало

выбрано по стандарту Интернациональных таблиц



По стандарту Таблиц начало координат выбирают в центре инверсии, лежащем на плоскости c , хотя никаких преимуществ у этой системы центров по сравнению с другой нет — величина симметрии в обоих случаях 2 (рис. 100, в).

Атомы Cu и O занимают по четырехкратной позиции, симметрия первой (инвариантной) — $\bar{1}$, второй (моновариантной) — 2.

$$\text{Cu} - 4(d) : \frac{1}{4} \frac{1}{4} 0, \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{2}$$

$$\text{O} - 4(e) : 0 y \frac{1}{4}, 0 \bar{y} \frac{3}{4}$$

$$+ \left(000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right), \text{ где } y = 0,584,$$

$$a = 4,658 \text{ \AA}, \quad b = 3,410 \text{ \AA}, \quad c = 5,108 \text{ \AA}, \quad \beta = 99^\circ 29'.$$

В «неклассической» установке федоровская группа $B \frac{2}{b}$.

$$\text{Cu} - 4(d) : \frac{1}{4} \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \frac{1}{2} \frac{3}{4}$$

$$\text{O} - 4(e) : 0 \frac{1}{4} z, 0 \frac{3}{4} \bar{z}$$

$$+ \left(000, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} \right), \text{ где } z = 0,584$$

$$a = 4,658 \text{ \AA}, \quad b = 5,108 \text{ \AA}, \quad c = 3,410 \text{ \AA}, \quad \gamma = 99^\circ 29'.$$

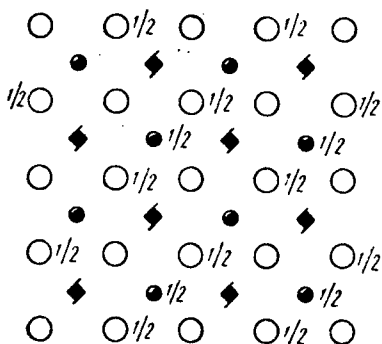
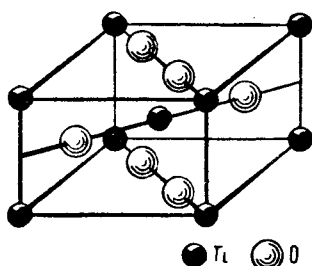
Структура рутила, TiO_2 . Форма выделенной на модели ячейки ($a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, рис. 101, а) позволяет предположить тетрагональную сингонию, которая подтверждается осями 4_2 , проходящими через середины ребер ячейки (нетрудно найти $\bar{4}$, совпадающую с 4_2 , особая точка $\bar{4}$ видна на уровне $\frac{1}{4} \vec{T}_c$). Кислород-

ный мотив опровергает трансляцию $\vec{T}_I$, центрирующую объем, которую можно заподозрить по расположению атомов Ti.

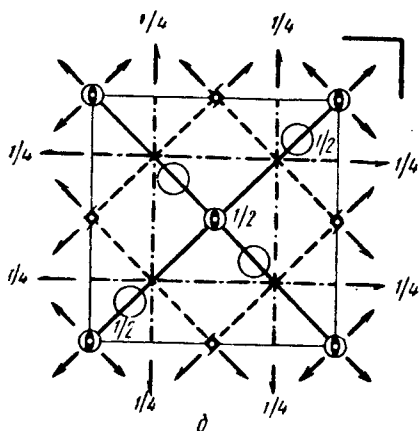
Предположив голоэдрию, попытаемся найти плоскости — горизонтальную координатную (1-я позиция)¹, вертикальную координатную (2-я позиция) и диагональную (3-я позиция). Легко находим зеркальные плоскости симметрии 1-й и 3-й позиций, что уже однозначно определяет голоэдрию и принуждает искать координатную плоскость — произведение оси 4-го порядка на параллель-

¹ Здесь плоскость 1-й позиции — неизбежный результат взаимодействия совпадающих осей 4_2 и $\bar{4}$.

ную ей плоскость (диагональную) дает плоскость под углом 45° (координатную). Эта плоскость должна иметь вертикальное скольжение, так как в нее вливается трансляционная компонента оси 4_2 , равная $\frac{1}{2}\vec{T}_c$. Такую плоскость $(n)^1$ — ее «подсказывает» нам



a



b

Рис. 101. К структуре рутила, TiO_2 :
а — общий вид и план структуры;
б — размещение атомов Ti и O в

пространственной группе $P\frac{4}{m}nm$

расположение атомов Ti — находим на расстоянии $\frac{1}{4}\vec{T}_{a,b}$ от начала координат. Таким образом, федоровская группа —

$$P\frac{4_2}{m}nm(D_{4h}^{14}) = P\frac{4_2}{m}\frac{2_1}{n}\frac{2(2_1)}{m(b)}.$$

Описание позиций атомов не вызывает затруднений, так как начало координат на представленной модели отвечает стандартному — комплексу с максимальной величиной симметрии mmm .

¹ Координатная плоскость оказалась плоскостью n , а не c , так как ось 4_2 не проходит через $m_{\text{диаг}}$, а лишь параллельна ей (см. также рис. 40, г).

Атомы Ti занимают инвариантную позицию mmm (000), а кислорода — моновариантную, $mm2$, на диагональной оси 2, совпадающей с линией пересечения горизонтальной и вертикальной зеркальных плоскостей; точка такой позиции ($xx0$) имеет лишь одну «скользящую» координату (x), что говорит об одной степени свободы — вдоль диагонали. Координаты остальных точек прослеживаются по чертежу (рис. 101, б).

Структура куперита, PtS. Две системы взаимно перпендикулярных лент из сочлененных по ребрам прямоугольников $[PtS_4/4]$ позволяют очень ясно увидеть нейтральную ось 4-го порядка (4_2), проходящую через вершины (и центр!) базоцентрированной ячейки, изображенной на рис. 102, а.

Без труда находим горизонтальную и вертикальные плоскости m , проходящие через атомы Pt. Эти плоскости вместе с 4_2 , лежащей в вертикальной зеркальной плоскости, определяют голоэдрию, а также и координатную вертикальную плоскость c . Такая плоскость действительно проходит через атомы S, чередуясь с плоскостью n , секущей атомы Pt.

Таким образом, федоровская группа $C \frac{4_2}{m} cm = D_{4h}^9$.

В стандартном для примитивной тетрагональной решетки аспекте $D_{4h}^9 = P \frac{4_2}{m} mc$ (рис. 102, б).

На графике точка 000 совпадает с точкой $mmm = \frac{4_2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$, поэтому координаты атомов Pt и S приобретают соответственно значения $0 \frac{1}{2} 0$ (симметрия позиции mmm , величина симметрии 8) и $00 \frac{1}{4}$ (симметрия позиции $\bar{4}2m$, величина симметрии 8). Таким образом, обе системы двукратные и инвариантные:

$$Pt - 2(c) : 0 \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$$

$$S - 2(e) : 00 \frac{1}{4}, 00 \frac{3}{4};$$

$$a = 3,47 \text{ \AA}, \quad c = 6,10 \text{ \AA}.$$

Структура халькопирита, CuFeS₂. На моделях структуры (рис. 103, а) лучше всего видны параллельные друг другу инверсионные оси 4-го порядка, особые точки которых совпадают с центрами «медных» и «железных» тетраэдров. Разные уровни особых точек $\bar{4} - 0\left(\frac{1}{2}\right)$ и $\frac{1}{4}\left(\frac{3}{4}\right)$ — определяют объемноцентрированный тип решетки Бравэ, который легко подтверждается и по моделям.

Оси $\bar{4}$ при отсутствии горизонтальной плоскости симметрии¹ сразу ограничивают нас классами $\bar{4}$ и $\bar{4}2m$. Предположив класс

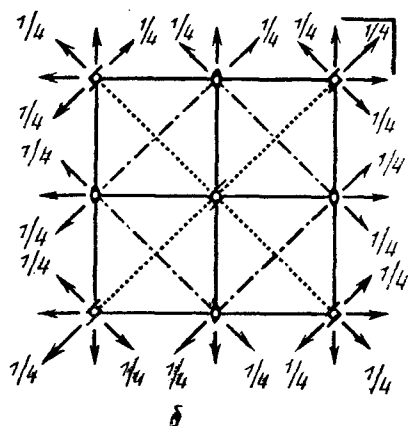
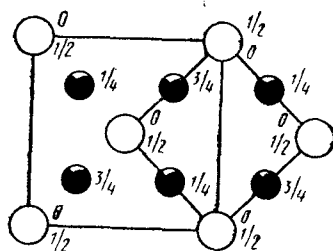
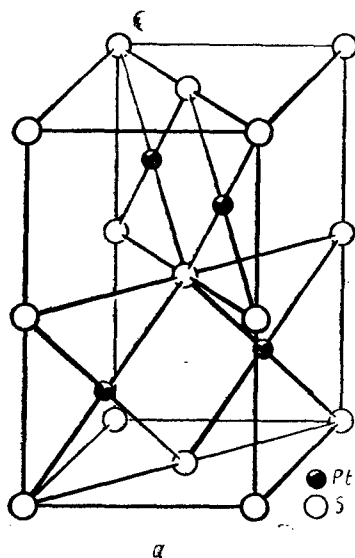


Рис. 102. К структуре куперита, PtS :
а — общий вид и план структуры;
б — пространственная группа $P\frac{4_2}{m}mc$

$\bar{4}2m$ как старший, попытаемся отыскать вертикальные плоскости симметрии и горизонтальные оси 2-го порядка. Последние нетруд-

¹ Напомним, что при I -решетке горизонтальными могут быть либо m (n), либо a (b), но последняя требует в тетрагональной сингонии перпендикулярных к себе осей 4_1 и 4_3 . Начинаящие часто «проводят» их через точки $\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0$,

но увидеть, так как они совпадают с «собственными» осями $\bar{4}$ тетраэдров вокруг атомов серы. Эти координатные поворотные оси 2-го порядка при нашем выборе начала координат оказываются на высоте $\frac{1}{8} \left(\frac{5}{8} \right) - 2_x$ и $\frac{3}{8} \left(\frac{7}{8} \right) - 2_y$ (рис. 103, б). Производные ($\bar{4}_z \times 2_{\text{коор}}$) диагональные плоскости в объемноцентрированной ячейке могут быть плоскостями m , отсутствие которых здесь очевидно, либо d ; действие их нетрудно проследить по рис. 103, в¹.

Тип диагональных плоскостей можно предугадать и по взаимному расположению осей $\bar{4}$ и координатных осей 2.

Таким образом, федоровская группа $I\bar{4}2d = D_{2d}^{12}$.

Атомы Fe и Cu занимают инвариантные позиции (особые точки $\bar{4}$) с кратностью 4.

$$\text{Cu} - 4(a) : 000, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{4}$$

$$\text{Fe} - 4(b) : \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{4}$$

$$+ \left(000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$$

Атомы S фиксированы координатными поворотными осями 2-го порядка (моновариантная система), поэтому их кратность равна 8.

$$S - 8(d) : x \frac{1}{4} \frac{1}{8}, \frac{\bar{1}}{4} x \frac{\bar{1}}{8}, \bar{x} \frac{\bar{1}}{4} \frac{1}{8}$$

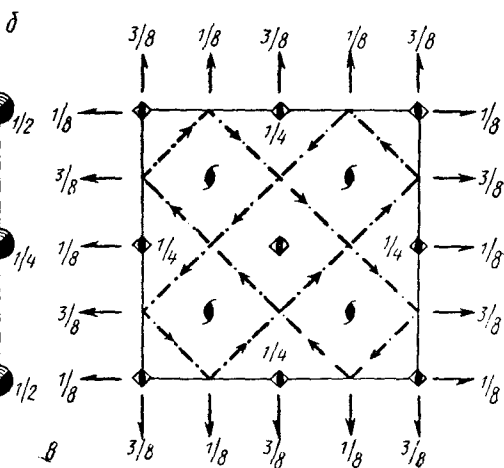
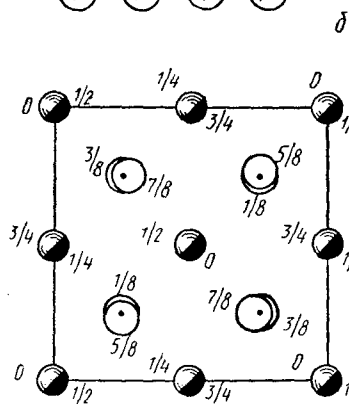
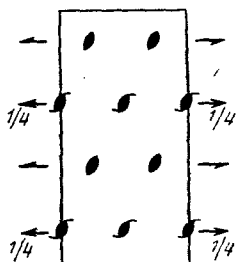
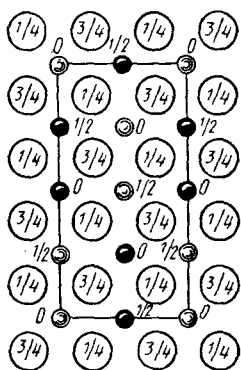
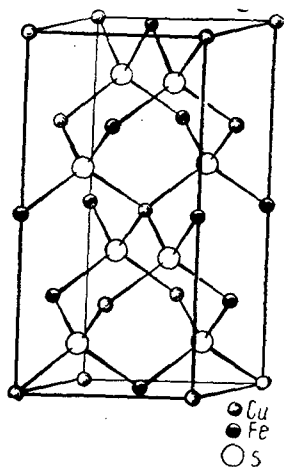
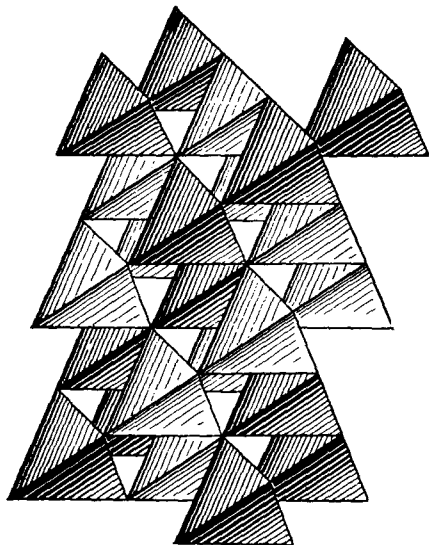
$$\frac{1}{4} \bar{x} \frac{\bar{1}}{8} + \left(000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right); \text{ для халькопирита}$$

$$x = \frac{3}{4}, a = 5,24 \text{ \AA}, c = 10,30 \text{ \AA}.$$

Структура пирротина, FeS — никелина, NiAs. Одна система осей 3-го порядка, как и форма элементарной ячейки структуры (рис. 104, а), говорит о принадлежности ее к гексагональной сингонии, примитивный же тип решетки Браве позволяет предположить как гексагональную, так и тригональную подсингонии. В гексагональной подсингонии главной осью будет какая-либо из осей 6-го порядка (поворотная, винтовая или инверсионная), в триго-

$\frac{1}{4} \frac{3}{4} 0$ и т. д., забывая, что те атомы, через которые такие оси проходят (атомы серы), должны повторяться через $\frac{1}{4} \vec{T}_c$.

¹ Диагональные плоскости m в объемноцентрированной тетрагональной ячейке тождественны n и чередуются с $b \equiv c$.



нальной — 3-го. Отсутствие поворотной оси 6-го порядка заставляет искать винтовую, которая может быть здесь лишь осью 6_3 , так как атомы расположены на двух уровнях (атомы Fe — на 0 и $\frac{1}{2}$, атомы S — на $\frac{1}{4}$ и $\frac{3}{4}$). Такие, нейтральные, оси 6_3^1 действительно проходят через начало координат ячейки. Гексагональную подсингонию однозначно определяет и горизонтальная плоскость m ($\frac{3}{m} = \bar{6}$).

Вертикальная координатная зеркальная плоскость (параллельная длинной диагонали элементарного ромба) вместе с горизонтальной плоскостью m и 6_3 однозначно приводят к гексагональной голоэдри и одновременно к апофемальной плоскости c . Действительно, вертикальная плоскость ограничивает нас классами — $6mm$, $\bar{6}m2$ и $\frac{6}{m}mm$, но в первом нет горизонтальной плоскости, во втором — 6_3 . С другой стороны, ось 6_3 , взаимодействуя с проходящей через нее плоскостью m , порождает под углом 30° плоскость c , чередующуюся в гексагональной ячейке с плоскостью n .

Таким образом, структура FeS (NiAs) подчиняется федоровской группе $D_{6h}^4 = P \frac{6_3}{m} mc$.

Начало координат на представленной модели такое же, как на графике Интернациональных таблиц ($\bar{3}m$). Оба типа атомов занимают инвариантные позиции; у атомов Fe симметрия позиции $3m$, у атомов S — $\bar{6}m2$. Кратность того и другого типа атомов должна быть равна 2, так как порядок группы — 24, а величина симметрии каждого из этих положений — 12. Кратность легко подтверждаем, размножая исходные точки (000 и $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}$) на графике группы (рис. 104, в).

¹ Следует научиться быстро распознавать ось $6_3 = 3 \times 2_1$, очень часто встречающуюся в гексагональных кристаллах. Тройка атомов, лежащих в вершинах треугольника, перпендикулярно к которому проходит эта ось, связана с другой тройкой атомов, повернутой относительно исходной на 60° и сдвинутой по вертикали на $\frac{1}{2} \vec{T}_c$ (рис. 104, б); тот атом, через который эта ось проходит, лишь повторяется через $\frac{1}{2} \vec{T}_c$.

Рис. 103. К структуре халькопирита, CuFeS_2 : а — общий вид структуры; б — горизонтальные координатные оси 2-го порядка (проекция на плоскость XZ); в — проекция структуры и пространственной группы $I\bar{4}2d$ на плоскость XY

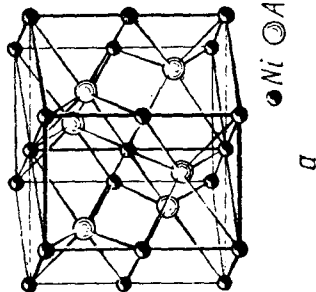
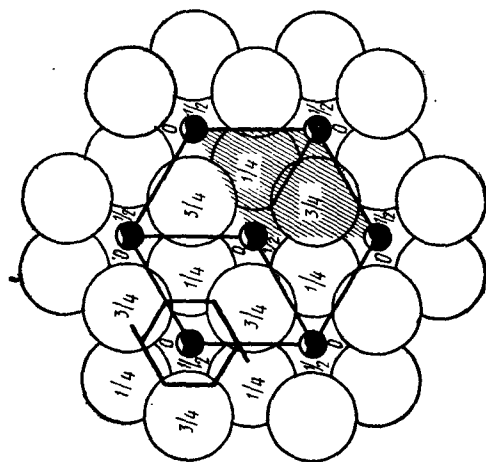
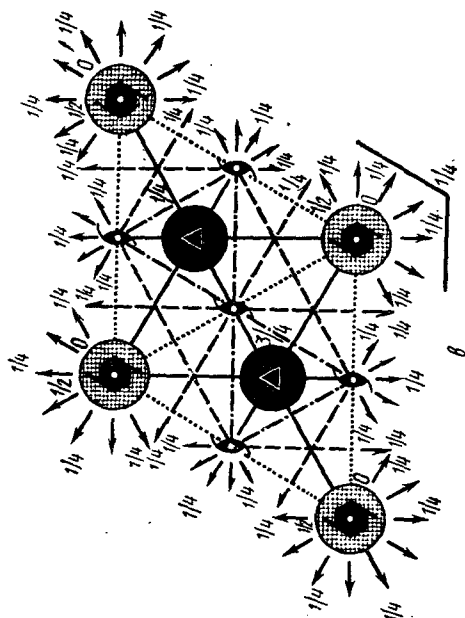


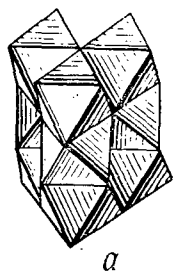
Рис. 104. К структуре пирротина, FeS: а — общий вид структуры; б — оси b_3 ; в — позиции атомов



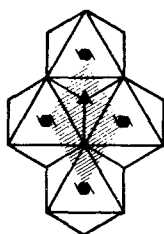
Таким образом,

$$\text{Fe } 2(a) : 000, 00 \frac{1}{2}$$

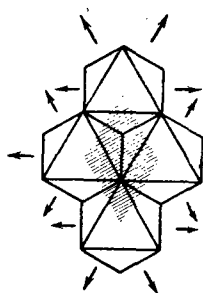
$$\text{S } 2(c) : \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{4}$$



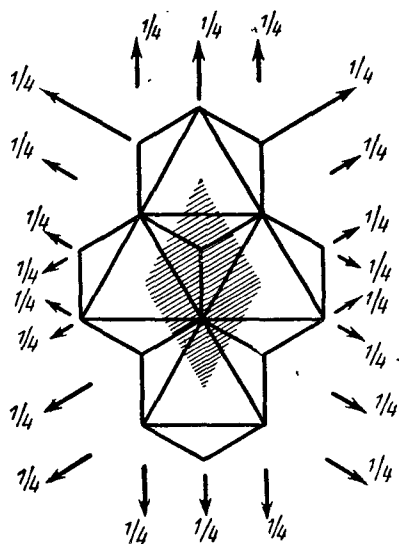
a



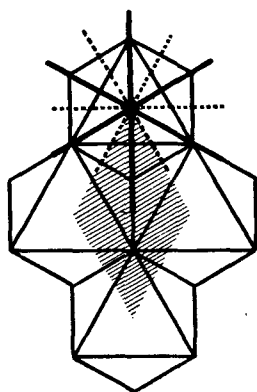
б



в



г



д

Рис. 105. Структура FeS в полиэдрах: а — общий вид; б — оси 6_3 и 3; в — координатные оси 2; г — апофемальные оси 2; д — плоскости m и c

Более наглядным будет определение федоровской группы по полиэдрическому изображению того же структурного типа (рис. 105).

Сразу бросаются в глаза проходящие через центры октаэдров оси 6₃. В центрах октаэдров, совпадающих с атомами Fe ($\bar{3}m$), выбираем в соответствии со стандартом Таблиц начало координат, что легко позволит выделить элементарную ячейку. Через незаня-

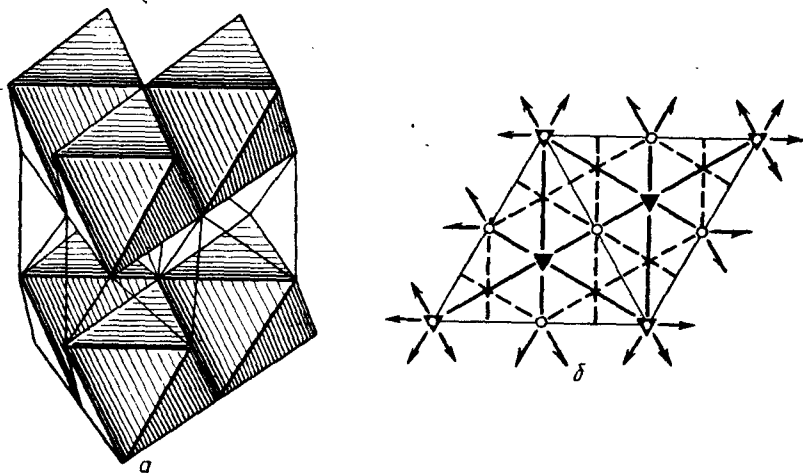


Рис. 106. К структуре брусита, $Mg(OH)_2$ — двуслойного CdJ_2 : а — общий вид структуры в полиэдрах; б — пространственная группа $\bar{P}3m1$

тые тетраэдрические пустоты структуры проходят оси 3-го порядка (точнее — инверсионные 6-го). Отчетливо видны горизонтальные оси 2-го порядка; координатные оси, проходя через центры октаэдров, совпадают с «собственными» осями 2-го порядка этих октаэдров, апофемальные же лежат на горизонтальной зеркальной плоскости, связывая октаэдры двух этажей. Соответственно легко отыскиваются и оба типа вертикальных плоскостей — зеркальные, совпадающие с длинной диагональю элементарного ромба, и плоскости σ , совпадающие с его короткой диагональю.

Атомы S лежат на стыке двух троек октаэдров, верхней и нижней, который, как очень хорошо видно, совпадает с особой точкой инверсионной оси 6-го порядка.

Структура брусита, $Mg(OH)_2$ — йодистого кадмия, $CdJ_2(AB)$
Эту структуру, которая может быть представлена в виде укладки по гексагональному закону чередующихся слоев из пустых и заполненных октаэдров (рис. 106, а), целесообразно рассматривать в сравнении с предыдущей (FeS), в которой по тому же закону уложены заполненные октаэдры.

Ось 6_3 , связывавшая в FeS лежащие друг над другом заполненные октаэдры, превращается в ось $\bar{3}$ (особые точки в центрах пустых и заполненных октаэдров), в связи с чем должна исчезнуть одна из двух систем вертикальных плоскостей (либо координатная, либо апофемальная) и, соответственно, одна из двух систем горизонтальных осей 2-го порядка. В структуре CdJ_2 очевидно исчезновение апофемальных элементов симметрии (осей 2 и плоскостей c), которые должны были бы связывать октаэдры двух этажей, различные (заполненные и пустые) в данном случае.

Таким образом, федоровская группа $D_{6h}^4 = P \frac{6_3}{m} mc$ выродилась в свою подгруппу $D_{3d}^3 = P\bar{3}m1 = P\bar{3} \frac{2}{m} 1$ (рис. 106, б).

Металлические атомы и здесь занимают инвариантную (центры инверсии), но однократную позицию (ее симметрия — $\bar{3}m$). Неметаллические атомы, оказавшись на стыке занятой и незанятой троек октаэдров, «лишились» особой точки, т. е. приобрели одну степень свободы (вдоль оси 3). Кратность этого положения (симметрия $3m$) должна быть равна 2.

Выбрав начало координат в заселенном октаэдре, получаем

$$\text{Cd} — 1(a) : 000$$

$$\text{J} — 2(d) : \frac{1}{3} \frac{2}{3} z, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \bar{z}, \text{ где } z \approx \frac{1}{4}.$$

Структура CdCl_2 (трехслойной модификации CdJ_2). Полиэдрическая модель (рис. 107) этой структуры позволяет легко обнаружить косые трансляции дважды центрированной гексагональной решетки Бравэ. Выбрав начало координат в точке $\bar{3}m$, совпадающей с центром заполненного октаэдра, отчетливо увидим примитивный параллелепипед этой решетки — ромбоэдр с узлами на высоте $0, \frac{1}{3} \vec{T}_c$ и $\frac{2}{3} \vec{T}_c$.

Такой тип решетки Бравэ однозначно определяет тригональную подсингонию. Нетрудно обнаружить и весьма распространенную среди голоэдрических групп этой подсингонии $R\bar{3}m = D_{3d}^5$.

Элементы симметрии занимают единственно возможную для них позицию — координатную. Зеркальные плоскости симметрии совпадают с тремя биссекторными плоскостями симметрии октаэдров, а оси 2, располагаясь на высоте $0\left(\frac{1}{2}\right), \frac{1}{3}\left(\frac{5}{6}\right)$ и $\frac{2}{3}\left(\frac{1}{6}\right)$,

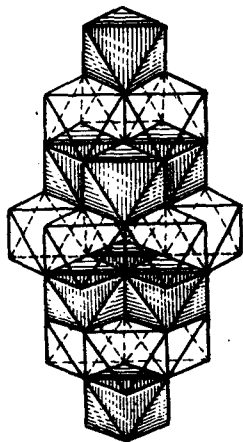


Рис. 107. Полиэдрическая модель структуры CdCl_2

проходят через центры пустых и занятых октаэдров, совпадая с собственными (тоже биссекторными) осями 2-го порядка этих октаэдров.

Интересно увидеть винтовые оси 3-го порядка (3_1 и 3_2), параллельные осям $\bar{3}$ и связанные друг с другом зеркальными плоско-

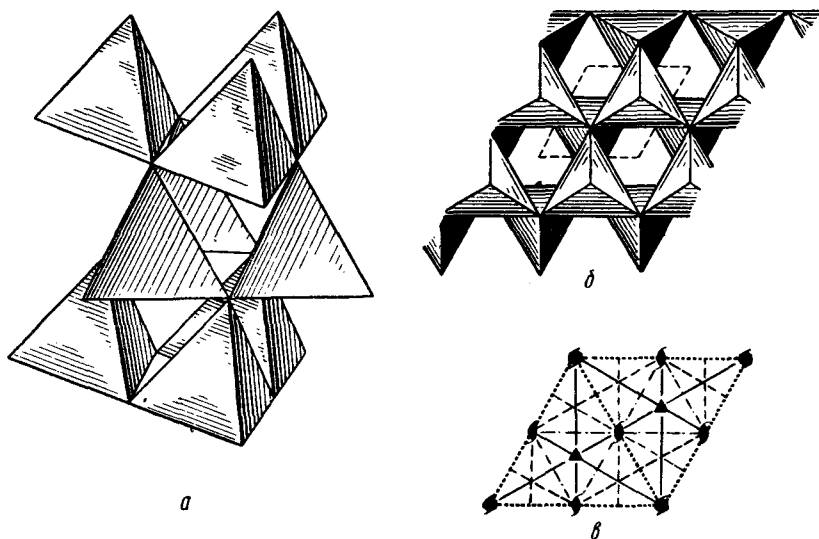


Рис. 108. К структуре вюрцита, ZnS : а — общий вид структуры; б — элементарная ячейка структуры в плане; в — пространственная группа $P6_3mc$

стями симметрии. На ячейку приходится по три оси каждого из типов ($\bar{3}$, 3_1 и 3_2). На «полпути» между трансляционно идентичными особыми точками $\bar{3}$ находятся центры инверсии структуры (см. рис. 68 ж).

Атомы кадмия, лежащие в центрах октаэдров ($\bar{3}m$), занимают трехкратную (ячейка дважды центрированная!) инвариантную позицию, а атомы хлора — шестикратную моновариантную ($3m$),

$$\text{Cd} — 3(a) : 000$$

$$\text{Cl} — 6(c) : 00z, 00\bar{z}$$

$$+ \left(000, \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{2}{3}, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3} \right), z = \frac{1}{4}.$$

В «ромбоэдрической» системе координат (см. стр. 141)

$$\text{Cd} — 1(a) : 000$$

$$\text{Cl} - 2(c) : xxx, \overline{xxx}; x = \frac{1}{4}.$$

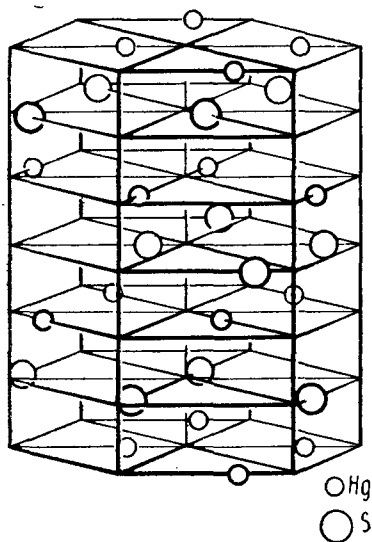
Структура вюрцита, ZnS. Нейтральные винтовые оси 6-го порядка (6_3), проходящие через пустые каналы структуры, т. е. через колонки из лежащих друг над другом незаселенных октаэдров (рис. 108, а), сразу позволяют решить вопрос о подсингонии. Гексагональная голоэдриа отпадает, так как ось 6_3 в данном случае полярная — все одинаковые тетраэдры (пустые или заселенные) «смотрят» вдоль этой оси в одну сторону. Невозможны также и классы с горизонтальной плоскостью и горизонтальными осями 2-го порядка. Таким образом, остается всего два класса — 6 и $6mm$. Хорошо видна зеркальная плоскость, совпадающая с собственными плоскостями тетраэдров, которая вместе с 6_3 однозначно предопределяет плоскость c . Выделив элементарную ячейку структуры (рис. 108, б), убеждаемся, что m занимает координатную позицию, а c — апофемальную. Таким образом, федоровская группа $P6_3mc = C_{6v}^4$ (рис. 108, в). Атомы Zn и S занимают эквивалентные моновариантные двукратные позиции $(3m) - 2(b) : \frac{2}{3} \frac{1}{3} z; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} \pm z$. Для вюрцита $z_S - z_{Zn} = 0,375$.

Структура киновари, HgS. Расположение атомов как одного, так и другого сорта на разных уровнях (атомы Hg на высоте 0, $\frac{1}{3}$ и $\frac{2}{3}$, атомы S на высоте $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{2}$ и $\frac{5}{6}$) позволяет предположить винтовые оси 3-го порядка, которые действительно проходят через фиксированное в модели начало координат (рис. 109, а, б).

Присутствие осей одного типа (только правых, 3_1 , или только левых, 3_2) однозначно определяет примитивный тип решетки Бравэ (в дважды центрированной решетке оси 3_1 будут за счет косых трансляций чередоваться с 3 и 3_2); кроме того, оно ограничивает число возможных классов симметрии двумя — $C_3 = 3$ и $D_3 = 32$. (Элементы симметрии 2-го рода, т. е. все инверсионные оси, включая центр инверсии, и любые плоскости симметрии привели бы к чередованию «левых» осей с зеркальными им «правыми».)

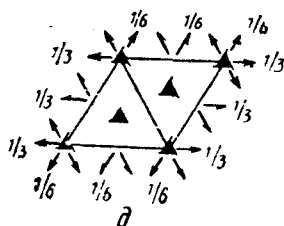
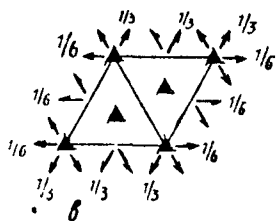
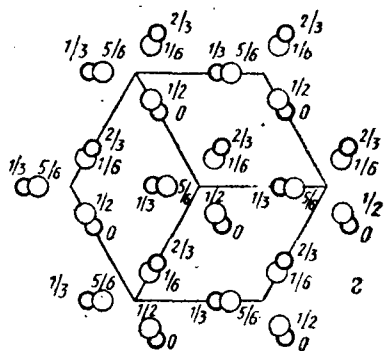
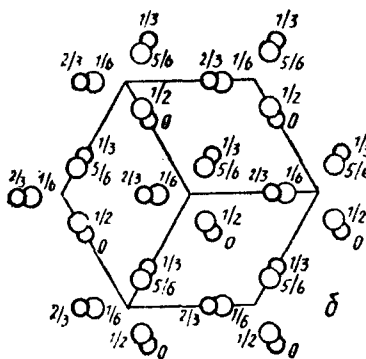
Без труда находим координатные поворотные оси 2-го порядка, которые проходят через атомы того и другого сорта, располагаясь на трех (шести) уровнях — 0 ($\frac{1}{2}$), $\frac{1}{3}$ ($\frac{5}{6}$) и $\frac{2}{3}$ ($\frac{1}{6}$). Скрещивание осей 2-го порядка согласуется с типом главной оси. Так, пересечение осей 2-го порядка под углом 60° привело бы к поворотной оси 3-го порядка.

Федоровская группа $P3_121 = D_3^4$ (рис. 109, в). Если расположение атомов Hg и S соответствует рис. 109, г, группу следует называть $P3_121 = P3_221 = D_3^6$ (рис. 109, д). Модификации киновари симметрии $P3_121$ и $P3_221$ считают энантиоморфными.



a

Рис. 109. К структуре киновари, HgS :
а — общий вид структуры; б — план структуры;
в — пространственная группа $P3_121$; г — размещение атомов
в энантиоморфной модификации; д —
пространственная группа $P3_221$



В структуре киновари атомы Hg и S занимают по эквивалентной моновариантной позиции с кратностью 3 (порядок группы 6, величина симметрии позиции на оси 2-го порядка равна двум)

$$\text{Hg} - 3(a) : x0 \frac{1}{3}, 0 x \frac{2}{3}, \overline{xx}0$$

$$\text{S} - 3(b) : x0 \frac{5}{6}, 0 x \frac{1}{6}, \overline{xx} \frac{1}{2}$$

$$x_{\text{Hg}} = 0,67; \quad x_{\text{S}} = 0,71,$$

$$a = 4,16 \text{ \AA}, \quad c = 9,54 \text{ \AA}.$$

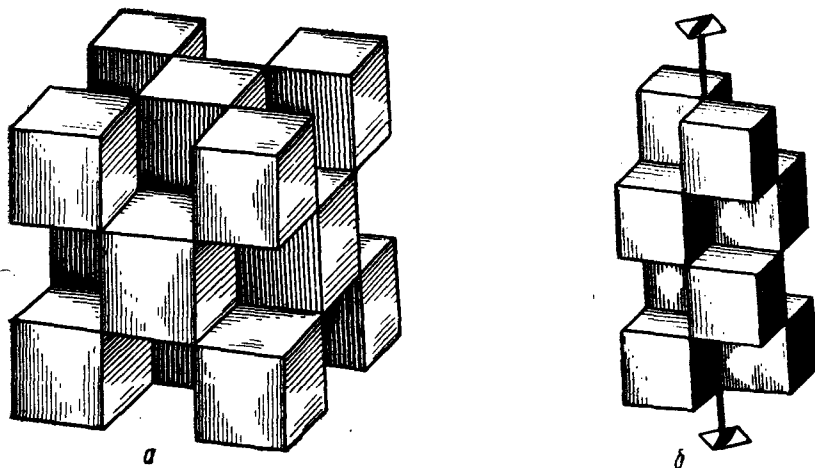


Рис. 110. К структуре флюорита, CaF_2 : а — общий вид структуры, б — инверсионная ось $\bar{4}$ в структуре CaF_2

Структура флюорита, CaF_2 . Кубическая сингония флюорита, представляющего укладку по закону трехмерной шахматной доски пустых и заполненных кубов (рис. 110, а), не вызывает сомнения. Хорошо определяется и гранецентрированный тип решетки Бравэ.

Оба типа зеркальных плоскостей, координатные и биссекторные, совпадают с «собственными» плоскостями кубов.

Отчетливо видны неинвариантные позиции атомов Ca и F. Первые, располагаясь в центре кубов, занимают центры инверсии ($m\bar{3}m$), вторые, будучи на стыке четырех заполненных и четырех пустых кубов, оказываются в особой точке $\bar{4}$ т. е. в комплексе $\bar{4}3m$ (рис. 110, б).

Таким образом, федоровская группа $Fm\bar{3}m = O_h^5$

Ca — 4(a) : 000

$$F — 8(c) : \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$$

$$+ \left(000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$$

Структура кристобалита, SiO_2 . Четыре оси 3-го порядка, совпадающие с диагоналями ячейки, подтверждают вывод о принадлеж-

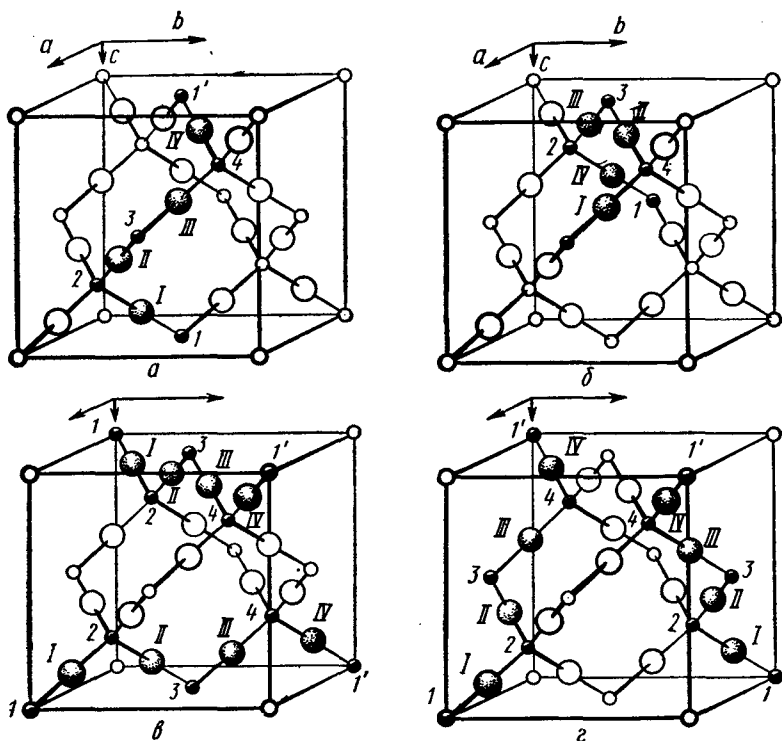


Рис. 111. К структуре кристобалита, SiO_2 : а — действие оси $(4_1)_z$; б — действие оси $(4_1)_x$; в — действие плоскостей d_z и d'_z ; г — действие плоскостей d_y и d'_y

ности к кубической сингонии, сделанный по форме ячейки Бравэ (рис. 111).

Решетка Бравэ — гранецентрированная. Хорошо видны диагональные зеркальные плоскости симметрии, которые в сочетании

с винтовыми осями 4-го порядка — $4_1(4_3)$ — говорят о кубической голоэдриии.

Мотив чередования 4_1 и $\bar{4}$ — инверсионные оси проходят через атомы Si — позволяет определить характер координатной плоскости (стр. 87). Эту плоскость d нетрудно и увидеть, так как атомы кислорода, будучи расположены на плоскости, скользят вдоль нее, выстраиваясь в шеренгу, совпадающую с диагональю. Можно проследить, как плоскости d (скольжение по одной диагонали грани) чередуются с плоскостями d' (скольжение по другой диагонали той же грани).

Все сказанное позволяет остановиться на федоровской группе $Fd\bar{3}m = O_h^7$.

Атомы занимают инвариантные позиции симметрии $\bar{4}3m$ (для Si) и $\bar{3}m$ (для O). Кратности этих систем при порядке группы 48×4 (ячейка $F!$) равны соответственно $\frac{48 \times 4}{24} = 8$ и $\frac{48 \times 4}{12} = 16$.

Таким образом,

$$\begin{aligned} \text{Si} - 8(a) : 000, & \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \\ \text{O} - 16(c) : & \frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8}, \frac{1}{8} \frac{3}{8} \frac{3}{8}, \\ & \frac{3}{8} \frac{1}{8} \frac{3}{8}, \frac{3}{8} \frac{3}{8} \frac{1}{8} \\ & + \left(000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right). \end{aligned}$$

ГЛАВА VI

УПРАЖНЕНИЯ

§ 1. ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

1. Доказать, что в структуре кристалла невозможны оси 5-го порядка и порядка выше 6-го.

2. Доказать, что величина скольжения любой плоскости скольжащего отражения всегда равна половине трансляционного вектора, совпадающего с направлением скольжения плоскости.

3. Показать, какими элементами симметрии связаны изображенные на рис. 112 асимметричные фигуры. Разным цветом отмечены лицо и изнанка. Цифра показывает высоту в долях вектора $\vec{T}_c$, перпендикулярного плоскости чертежа. Нулевая высота не отмечается.

4. Какое наименование получит горизонтальная плоскость a при повороте вокруг оси X на 90° ? Вокруг оси Y ? Оси Z ? То же для вертикальной плоскости a .

5. Как будет называться вертикальная плоскость a , если оси X и Z поменять местами? То же для осей Y и X .

6*. Плоскость c перпендикулярна оси X . Как будет изменяться ее наименование при последовательном повороте этой плоскости на 90° вокруг осей X , Y и Z ?

7*. В структуре кристалла ромбической сингонии зеркальные плоскости чередуются с клиноплоскостями n . Какой решетке Бравэ подчиняется структура этого кристалла? То же, но чередующиеся плоскости: 1) a и b , 2) m и c , 3) a и c . Нарисовать эти плоскости.

8. Определить тип решетки Бравэ ромбического кристалла, в котором плоскость a одновременно является плоскостью b . Какие случаи центрировки ячейки определяет $m \equiv n$?

9. Показать разницу между клиноплоскостями n и d . В каких случаях может возникать каждая из них? Может ли плоскость n проходить параллельно центрированной грани?

10. В кристалле тетрагональной сингонии координатные плоскости c чередуются с плоскостями b . Каков тип решетки Бравэ?

11. Объяснить, почему в кристалле с тетрагональной примитив-

* Звездочкой отмечены задачи, для которых в конце параграфа приводятся решения.

ной решеткой Бравэ в координатном направлении располагаются одинаковые по наименованию плоскости (или одинаковые оси 2-го порядка), а в диагональном — разные плоскости (соответственно оси 2 и 2₁).

12. Почему плоскость d не может пересекаться под прямым углом с плоскостью m ? С какой плоскостью она может пересекаться? Какой угол плоскость d может образовать с зеркальной плоскостью?

13. Почему плоскость d невозможна в ромбических кристаллах с C (A, B)-решеткой? При какой решетке она возможна? Чем отличаются две соседние параллельные плоскости d ?

14. Какая решетка Бравэ характеризует структуру кристалла, в котором плоскости d занимают: 1) координатную позицию, 2) диагональную позицию?

15. К какому результату приведет последовательный поворот вокруг двух скрещивающихся осей 2-го порядка, расположенных под углом 90° ? На каких относительных уровнях эти оси могут располагаться? То же для осей, расположенных под углом в 30 и 45° .

16. Где будет располагаться центр инверсии, возникающий при пересечении зеркальной плоскости и поворотной оси 2-го порядка? При пересечении той же плоскости и винтовой оси 2-го порядка?

Почему центр, образованный при пересечении зеркальной плоскости и винтовой оси 4₂, совпадает с точкой пересечения этих элементов симметрии?

17. Какой элемент симметрии возникает при взаимодействии зеркальной плоскости и центра инверсии, расположенного вне этой плоскости? Чему может быть равно в долях трансляционного вектора расстояние от центра до плоскости?

18. Доказать, что периодичность центров инверсии в кристаллической структуре равна $\frac{1}{2} \vec{T}$.



Рис 112. К задаче 3

19*. Чему эквивалентны отражение в центре инверсии и поворот вокруг винтовой оси 2-го порядка? Каким может быть взаимное расположение этих двух элементов симметрии?

20. Почему в структуре кристалла гексагональной подсингонии одновременно не могут присутствовать оси 3 и 3_1 ?

21. Чем отличаются друг от друга оси 4_1 и 4_3 ? Оси 6_2 и 6_4 ?

22. Клиноплощадь n , перпендикулярная оси X , пересекается с горизонтальной плоскостью a . Определить тип и положение результирующего элемента симметрии. Что изменится, если исходная плоскость n будет перпендикулярна оси Y ?

23. В структуре тетрагонального кристалла есть оси 4_1 и 4_3 . Можно ли сделать однозначный вывод о типе решетки Бравэ?

24. В структуре кристалла средней категории найдены оси 3, 3_1 и 3_2 . Каков тип решетки Бравэ?

25. Разместите оси в тетрагональном кристалле с примитивной и объемноцентрированной решеткой Бравэ: а) главная ось — 4, б) главная ось — 4_1 , в) главная ось — 4_2 .

26. Разместите оси 3-го порядка в гексагональном кристалле с примитивной и дважды центрированной решеткой Бравэ.

27. Разместите в кристалле гексагональной сингонии оси симметрии (главной осью служат попеременно 6, 6_1 , 6_2 , 6_3 , 6_4 , 6_5).

28. Почему в тетрагональных кристаллах с примитивной решеткой Бравэ горизонтальная плоскость не может быть плоскостью a ?

29*. Почему в гексагональной сингонии горизонтальная плоскость может быть только зеркальной?

30. Почему зеркальная плоскость симметрии не может проходить перпендикулярно оси 4_1 ?

31. В тетрагональном кристалле 4 чередуется с $\bar{4}$. Какие классы симметрии можно предположить?

32*. В кристалле с тетрагональной примитивной решеткой Бравэ 4_2 и $\bar{4}$ чередуются в координатном направлении через $\frac{1}{2}\vec{T}$. Получить производный элемент симметрии.

33. В кристаллах каких сингоний возможны энантиоморфные пространственные группы? В каких классах симметрии?

34. Возможны ли энантиоморфные пары пространственных групп в классах тригональной подсингонии? Какая при этом должна быть решетка Бравэ?

35. Существует пара энантиоморфных групп $P4_122$ и $P4_322$. Почему группе $I4_122$ не отвечает энантиоморфная $I4_322$?

Решение задач § 1

6. Поворот вокруг оси X превратит плоскость c в b , поворот последней вокруг Y не изменит ее наименования; поворот полученной горизонтальной плоскости b вокруг Z заставит называть ее плоскостью a .

7. I. Предположим, что чередующиеся плоскости m и n горизонтальны, тогда расстояние между ними $\frac{\vec{t}_c}{2}$

$$m_z \times n_z = m_z \times \left(\frac{\vec{T}_a}{2} \times \frac{\vec{T}_b}{2} \times m'_z \right) = (m_z \times m'_z) \times \frac{\vec{T}_a \times \vec{T}_b}{2},$$

где под m и n подразумевают отражение в соответствующих плоскостях.

$$m_z \times m'_z = 2 \frac{\vec{t}_c}{2} = \frac{\vec{T}_c}{2}$$

(отражение в двух параллельных плоскостях эквивалентно переносу в направлении, перпендикулярном плоскостям, на расстояние, в два раза большее расстояния между плоскостями). Таким образом,

$$m_z \times n_z = \frac{\vec{T}_c}{2} \times \frac{\vec{T}_a}{2} \times \frac{\vec{T}_b}{2} = \vec{T}_I,$$

т. е. ячейка (решетка) объемноцентрированная. Результат не изменится, если $m(n)$ параллельны (010) или (100).

II. Плоскости $a(b)$ заведомо горизонтальны.

$$a \times b = (m_z \times \vec{t}_a) (m'_z \times \vec{t}_b) = (m_z \times m'_z) \times \frac{\vec{T}_a}{2} \times \frac{\vec{T}_b}{2} = \vec{T}_I,$$

т. е. ячейка объемноцентрированная.

III. Так как плоскость c заведомо вертикальная, плоскости занимают позицию (010) или (100). В 1-м случае

$$m_y \times c_y = m_y \times \left(m'_y \times \frac{\vec{T}_c}{2} \right) = (m_y \times m'_y) \times \frac{\vec{T}_c}{2} = \frac{\vec{T}_b}{2} \times \frac{\vec{T}_c}{2} = \vec{T}_A.$$

Следовательно, — ячейка A .

Во 2-м $m_x \times c_x = (m_x \times m'_x) \times \frac{\vec{T}_c}{2} = \frac{\vec{T}_a}{2} \times \frac{\vec{T}_c}{2} = \vec{T}_B$ — ячейка B .

IV. $a(c)$ параллельны (010).

$$a_y \times c_y = \frac{\vec{T}_a}{2} \times (m'_y \times m''_y) \times \frac{\vec{T}_c}{2} = \frac{\vec{T}_a}{2} \times \frac{\vec{T}_b}{2} \times \frac{\vec{T}_c}{2} = \vec{T}_I \text{ — ячейка } I.$$

19. Произведение отражения в центре инверсии (i) на поворот вокруг оси 2_1 равно отражению в плоскости, характер и расположение которой диктуются взаимной ориентацией оси 2_1 и центра инверсии.

Так как центр, не лежащий на оси, отражает последнюю (и наоборот, ось поворачивает центр), а периодичность осей 2_1

(и центров) — $\frac{\vec{T}}{2}$, центр может находиться либо на оси 2_1 , либо отстоять от нее на $\frac{\vec{T}}{4}$.

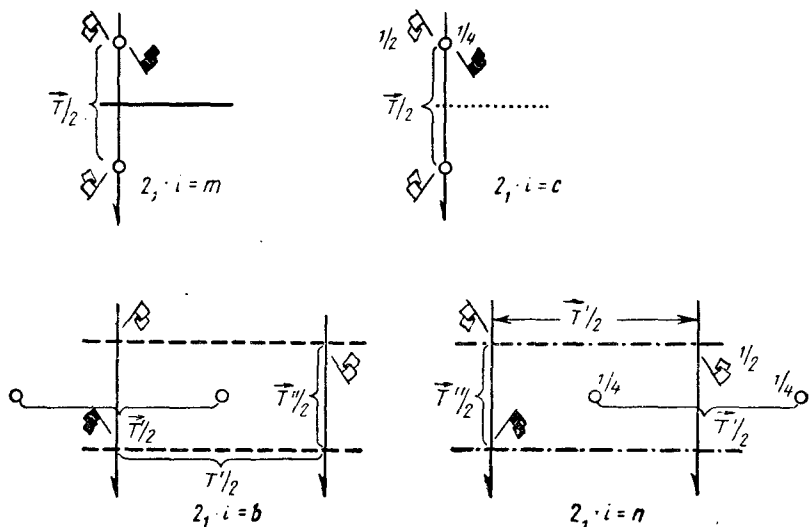


Рис. 113. К решению задачи 28

$$1) (2_1)_{x00} \times i_{000} = 2_{x00} \times \frac{\vec{T}_a}{2} \times i_{000} = (2_{x00} \times i_{000}) \times \frac{\vec{T}_a}{2} = m_x \left[\frac{\vec{T}_a}{4} \right];$$

$$2) (2_1)_{x00} \times i_{00 \frac{1}{4}} = (2_{x00} \times i_{00 \frac{1}{4}}) \times \frac{\vec{T}_a}{2} = \left(m \times \frac{\vec{T}_c}{2} \right) \times \frac{\vec{T}_a}{2} = c_x \left[\frac{\vec{T}_a}{4} \right];$$

$$3) (2_1)_{x00} \times i_{0 \frac{1}{4} 0} = (2_{x00} \times i_{0 \frac{1}{4} 0}) \times \frac{\vec{T}_a}{2} = \left(m \times \frac{\vec{T}_b}{2} \right) \times \frac{\vec{T}_a}{2} = b_x \left[\frac{\vec{T}_a}{4} \right];$$

$$4) (2_1)_{x00} \times i_{0 \frac{1}{4} \frac{1}{4}} = (2_{x00} \times i_{0 \frac{1}{4} \frac{1}{4}}) \times \frac{\vec{T}_a}{2} = \left(m \times \frac{\vec{T}_b}{2} \times \frac{\vec{T}_c}{2} \right) \times \frac{\vec{T}_a}{2} = n_x \left[\frac{\vec{T}_a}{4} \right].$$

Различные случаи взаимодействия горизонтальной оси 2_1 и центра инверсии рассмотрены на рис. 113.

29. а) Ось 6-го порядка (6 , 6_3 или $\bar{6}^3=3$), отраженная в горизонтальной плоскости, имеющей скольжение на $\frac{1}{2}$ ребра ячейки (и $\frac{1}{2}$ ее диагонали), должна оказаться на середине ребра ячейки (и в центре ее).

Отсутствие таких осей говорит, что трансляционная компонента горизонтальной плоскости может быть равна только нулю, т. е. плоскость может быть только зеркальной.

б) Предположив, например, плоскость a , получим при повороте вокруг оси $3 \equiv b \equiv n$, что приведет к возникновению новых трансляционных векторов, например, $a_z \times b_z = m_z \times \vec{t}_a \times m_z \times \vec{t}_b = = \vec{t}_a \times \vec{t}_b = \vec{T}_c$, которые определяют ячейку с $\vec{T}_a = \frac{\vec{T}_a}{2}$, где плоскость $a (\equiv b \equiv n)$ окажется зеркальной.

32. Чередование 4_2 и $\bar{4}$ в федоровской группе симметрии означает, что в сходственной точечной одно и то же направление отвечает простому (4) и инверсионному ($\bar{4}$) поворотам. Произведение поворота вокруг оси 4 (точка xyz (1) преобразуется в $y\bar{x}z$ (2)) на поворот вокруг оси $\bar{4}$ (точка $y\bar{x}z$ (2) преобразуется в $-(xyz) = x\bar{y}z$ (3)) дает отражение в плоскости, перпендикулярной оси (преобразование точки xyz (1) в точку $x\bar{y}z$ (3)).

Расщепление 4_2 и $\bar{4}$ в федоровской группе говорит, что результирующая плоскость содержит трансляционную компоненту ($\vec{t}_\perp$), равную стороне квадрата, половина диагонали которого соответствует расстоянию $4_2 - \bar{4}$, т. е. эта плоскость является клинностью n .

§ 2. ФЕДОРОВСКИЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ — ИХ ОБОЗНАЧЕНИЯ, ВЫВОД, АСПЕКТЫ. ГРУППЫ СИММОРФНЫЕ, АСИММОРФНЫЕ, ГЕМИСИММОРФНЫЕ. ГРАФИКИ ФЕДОРОВСКИХ ГРУПП

36. Получить федоровские группы, сходственные точечной группе 6. То же для 4 и 2.

37. Доказать, что существуют лишь две федоровские группы с P -решеткой Бравэ, сходственные классу m .

38. Доказать, что символы $P \frac{2_1}{a}$, $P \frac{2_1}{n}$, $P \frac{2_1}{c}$, $B \frac{2_1}{c}$ и $B \frac{2_1}{d}$ выражают одну и ту же федоровскую группу. То же для символов $P \frac{4_2}{n} nm$ и $C \frac{4_2}{a} mn$, а также $I \frac{4_1}{a} md$ и $F \frac{4_1}{d} dm$.

39*. Доказать, что символы $Aba2$ и $C2ca$ относятся к одной и той же федоровской группе. Какими еще символами можно записать эту группу? То же для $Cmca$ и $Abam$.

40. Сколькими символами можно отразить симметрию федоровской группы $Fmmm$?

41. Почему символы $Ammt$ и $Cmtt$ обозначают одну и ту же федоровскую группу, а $Ammt2$ и $Cmtt2$ —разные? То же для $Cmtt2$, $Sba2$, $Cma2$, с одной стороны, и $Pmtt2$, $Pba2$ и $Pma2$ —с другой.

42. Написать развернутые символы следующих федоровских групп, не прибегая к их графику: $Pnma$, $Cmca$, $C222_1$, $P \frac{4_2}{m} cm$, $P \frac{4}{n} cc$,

$P \frac{6_3}{m} mc$, $Fd3m$.

43. Чем отличаются федоровские группы $P\bar{4}2m$ и $P\bar{4}m2$? То же для групп $P\bar{6}c2$ и $P\bar{6}2c$ и для групп $P3_121$ и $P3_112$?

44. Что отражает разница в записи $P1 \frac{2}{m} 1$ и $P11 \frac{2}{m}$?

45*. Перечислить точечные группы, для которых есть лишь симморфные федоровские группы.

46. Перечислить симморфные федоровские группы гексагональной сингонии.

47. Перечислить все centrosимметричные симморфные федоровские группы.

48. Почему в классе mtt число симморфных групп равно числу ромбических решеток Бравэ, а в классе $mt2$ оно на единицу больше?

49*. Почему общее число симморфных групп тетрагональной сингонии нельзя получить, помножив число точечных групп (7) на число решеток Бравэ (2)?

50. При объемноцентрированной решетке любая ось 2 чередуется с 2_1 . Чем различаются в таком случае федоровские группы $I222$ и $I2_12_12_1$? Какая из них симморфная, какая асимморфная?

51. Решить, к какому типу (симморфному, асимморфному, или гемнесимморфному) относятся следующие федоровские группы: $C \frac{2}{m}$, Pc , $Pban$, $Pnma$, $P222_1$, $Pnn2$.

52. В каких шести аспектах может быть представлена федоровская группа $D_{2h}^{16} = Pnma$?

53. Представить в стандартном аспекте федоровские группы: $C\bar{1}$, $B \frac{2_1}{d}$, $I \frac{2}{a}$, Pn , $A2_1am$, $Am2a$, $Pnab$, $Pcmm$, $Pbnb$, $Pnan$, $Pc \frac{1}{a}$, $Abam$, $C \frac{4_2}{a} mn$, $F \frac{4_1}{d} dm$, $H\bar{6}m2$.

54. Какой симметрической операции отвечает переход от аспекта $Pm\bar{n}a$ к $Pbmn$, а затем к $Pman$? То же для $Pbcn = Pnca = Pbna$.

55. Почему на графике федоровской группы $P \frac{4}{n}$ параллельно осям 4 проходят оси $\bar{4}$? Есть ли такие оси в федоровской группе $P \frac{4}{m}$?

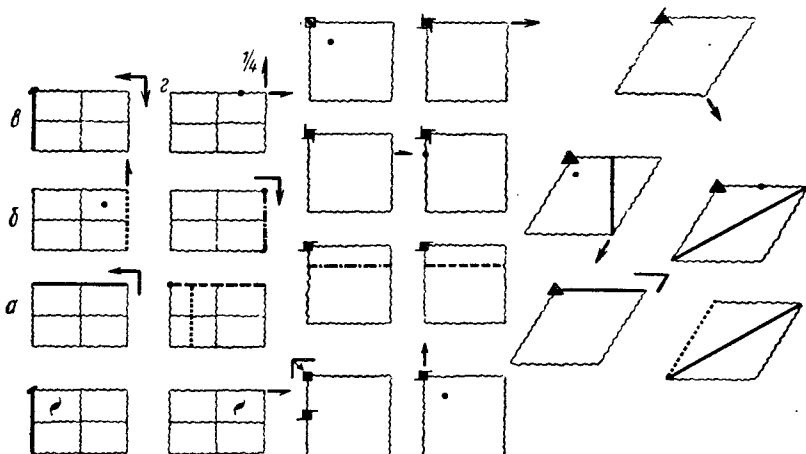


Рис. 114. К задаче 56

56*. Какие федоровские группы представлены на рис. 114? Дать полный график каждой группы в ее стандартном аспекте.

Решение задач § 2

39. Развернутый символ группы $Aba2 = Ab(\equiv c)a(n)2(2_1)[1]$ дает возможность записать $Aba2 = Aca2 = Abn2 = Aba2_1 = Aca2_1 = Acsn2 = Abn2_1 = Acsn2_1$.

Равноправие трех неэквивалентных особых направлений в ромбической сингонии позволяет получить для этой группы еще пять установок, каждую из которых также можно представить в восьми вариантах.

Так, поворот ячейки на 90° вокруг оси X (или взаимная замена осей Y и Z) приводит к установке $Ac(\equiv b)2(2_1)a(n)[2]$.

$[1] \times 4_z = Bb(n)a(c)2(2_1)[3]$	Взаимная замена осей X и Y
$[3] \times 4_x = B2(2_1)c(\equiv a)b(n)[4]$	» » » Y и Z
$[1] \times 4_y = C2(2_1)c(n)b(\equiv a)[5]$	» » » X и Z
$[5] \times 4_x = Cc(n)2(2_1)a(\equiv b)[6]$	» » » Y и Z .

Из установок [1] и [5] получаем $Aba2=C2ca$.

45. В точечных группах, которым сходственны лишь симморфные пространственные, должны отсутствовать элементы симметрии, имеющие пространственные разновидности. Это, следовательно, $1, \bar{1}, \bar{3}, \bar{4}$ и $\bar{6}$.

49. В классе $4m2$ вдоль кратчайшего горизонтального трансляционного вектора могут располагаться как оси 2-го порядка ($P\bar{4}2m, \bar{I}42m$), так и нормали к плоскостям симметрии ($P4m2, I4m2$). Таким образом, симморфных групп в тетрагональной сингонии окажется $7 \times 2 + 2 = 16$.

56.

$$a) \quad m_x \times b_z = m_x \times \left(m_z \times \frac{\vec{T}_b}{2} \right) = (m_x \times m_z) \times \frac{\vec{T}_b}{2} = 2_y \times \frac{\vec{T}_b}{2} = (2_1)_y.$$

Федоровская группа — $Pm2_1b = Pmc2_1$.

$$\begin{aligned} б) \quad (2_1)_x \times c_y &= \left(2_x \times \frac{\vec{T}_a}{2} \right) \times \left(m_y \times \frac{\vec{T}_c}{2} \right) = \\ &= (2_x \times m_y) \times \frac{\vec{T}_a}{2} \times \frac{\vec{T}_c}{2} = \left(m_z \times \frac{\vec{T}_a}{2} \right) \times \frac{\vec{T}_c}{2} = a_z \left[\frac{\vec{T}_c}{4} \right]. \end{aligned}$$

В квадратных скобках показано смещение порожденного элемента симметрии относительно порождающих элементов симметрии.

$$\begin{aligned} (2_1)_x \times i_{\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0} &= \left(2_x \times \frac{\vec{T}_a}{2} \right) \times i_{\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0} = (2_x \times i_{\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0}) \times \frac{\vec{T}_a}{2} = \\ &= \left(m_x \times \frac{\vec{T}_b}{2} \right) \times \frac{\vec{T}_a}{2} = b_x \left[\frac{\vec{T}_a}{4} \right]. \end{aligned}$$

Федоровская группа, таким образом, $Pbca$. Получим производные элементы симметрии:

$$c_y \times b_x = \left(m_y \times \frac{\vec{T}_c}{2} \right) \times \left(m_x \times \frac{\vec{T}_b}{2} \right) = \left(2_z \times \frac{\vec{T}_c}{2} \right) \times \frac{\vec{T}_b}{2} = (2_1)_z \left[\frac{\vec{T}_b}{4} \right],$$

$$b_x \times a_z = \left(m_x \times \frac{\vec{T}_b}{2} \right) \times \left(m_z \times \frac{\vec{T}_a}{2} \right) = 2_y \times \frac{\vec{T}_b}{2} \times \frac{\vec{T}_a}{2} = (2_1)_y \left[\frac{\vec{T}_a}{4} \right],$$

$$\begin{aligned} b_x \times c_y \times a_z &= m_x \times \frac{\vec{T}_b}{2} \times m_y \times \frac{\vec{T}_c}{2} \times m_z \times \frac{\vec{T}_a}{2} = \\ &= m_x \times m_y \times m_z \times \frac{\vec{T}_a}{2} \times \frac{\vec{T}_b}{2} \times \frac{\vec{T}_c}{2} = i \left[\frac{\vec{T}_a + \vec{T}_b + \vec{T}_c}{4} \right]. \end{aligned}$$

То же даст $b_x \times (2_1)_x$ или $c_y \times (2_1)_y$, или $a_z \times (2_1)_z$. Начало координат следует перенести в точку $\bar{1}$.

$$a_z \cdot b_z = \cancel{r_z} \cdot \frac{\vec{T}_a}{2} \cdot \cancel{r_z} \cdot \frac{\vec{T}_b}{2} = \vec{T}_c,$$

т. е. ячейка базоцентрированная C . $2_z \times m_y = m_x$. Таким образом, федоровская группа — $Cmma$.

$$m_x \times b_z = (2_1)_y \text{ и } m_y \times a_z = (2_1)_x, \text{ т. е. } Cmma = C \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{m} \frac{2}{a}.$$

Получим элементы симметрии, возникающие в результате взаимодействия $\vec{T}_C$ с найденными элементами симметрии группы $Cmma$:

$$m_x \times \vec{T}_C = \left(m_x \times \frac{\vec{T}_b}{2} \right) \times \frac{\vec{T}_a}{2} = b_x \left[\frac{\vec{T}_a}{4} \right],$$

$$m_y \times \vec{T}_C = \left(m_y \times \frac{\vec{T}_a}{2} \right) \times \frac{\vec{T}_b}{2} = a_y \left[\frac{\vec{T}_b}{4} \right],$$

$$(2_1)_x \times \vec{T}_C = \left((2_1)_x \times \frac{\vec{T}_a}{2} \right) \times \frac{\vec{T}_b}{2} = 2_x \left[\frac{\vec{T}_b}{4} \right],$$

$$(2_1)_y \times \vec{T}_C = 2_y \left[\frac{\vec{T}_a}{4} \right],$$

$$2_z \times \vec{T}_C = 2_z \left[\frac{\vec{T}_a + \vec{T}_c}{4} \right].$$

Итак,

$$Cmma = C \frac{2}{m} \left(\frac{2_1}{b} \right) \frac{2}{m} \left(\frac{2_1}{a} \right) \frac{2(2)}{a \equiv b}.$$

Начало координат следует перенести в точку $\frac{2}{m}$.

$$\begin{aligned} \text{г) } (2_1)_y \times \left((2_1)_x \left[\frac{\vec{T}_c}{4} \right] \right) &= (2_1)_y \times (2_1)_x \times \frac{\vec{T}_c}{2} = \\ &= 2_z \times \frac{\vec{T}_b}{2} \times \frac{\vec{T}_a}{2} \times \frac{\vec{T}_c}{2} = (2_1)_z \left[\frac{\vec{T}_a + \vec{T}_b}{4} \right], \end{aligned}$$

$$(2_1)_y \times i_{000} = (2_y \times i_{000}) \times \frac{\vec{T}_b}{2} = m_y \left[\frac{\vec{T}_b}{4} \right],$$

$$(2_1)_z \times i_{\frac{1}{4}00} = \left(2_z \times \frac{\vec{T}_c}{2} \right) \times \left(i_{000} \times \frac{\vec{T}_a}{2} \right) = m_z \times \frac{\vec{T}_c}{2} \times \frac{\vec{T}_a}{2} = a_z \left[\frac{\vec{T}_c}{4} \right],$$

$$\begin{aligned} (2_1)_x \times i_{0\frac{1}{4}\frac{1}{4}} &= \left(2_x \times \frac{\vec{T}_a}{2} \right) \times \left(i_{000} \times \frac{\vec{T}_b}{2} \times \frac{\vec{T}_c}{2} \right) = \\ &= m_x \times \frac{\vec{T}_a}{2} \times \frac{\vec{T}_b}{2} \times \frac{\vec{T}_c}{2} = n_x \left[\frac{\vec{T}_a}{4} \right]. \end{aligned}$$

Таким образом, федоровская группа

$$Pnma = P \frac{2_1}{n} \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{a}.$$

Точку 000 следует совместить с $\bar{1}$.

§ 3. СВЯЗЬ МЕЖДУ ФЕДОРОВСКИМИ ГРУППАМИ. ВЗАИМНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ГРУППАХ

57. Вывести федоровские группы моноклинной сингонии, для которых группа $P2_1$ служит подгруппой.

58. Сколько получится федоровских групп при возведении четырех примитивных групп классов 222 в C -степень?

59*. Получить федоровские группы класса $mm2$ с P -решеткой Бравэ — «корни» группы $Fmm2$.

60. Вывести группы ромбической голоэдри с P -решеткой Бравэ, имеющие комплекс осей группы $P2_12_12_1$. То же для $P222$.

61*. Получить федоровские группы ромбической голоэдри (решетка P), которым подчинены следующие группы: а) $Pmc2_1$, б) $Pna2_1$, в) $Pba2$.

62. Получить ромбические федоровские группы, которым подчинена группа $Pmm2$.

63*. Вывести федоровские группы ромбической сингонии, являющиеся подгруппами следующих групп: а) $Cmmm$, б) $Ptma$, в) $Cmm2$, г) $Cmc2_1$.

64*. Получить федоровские группы тетрагональной сингонии, повысив одну из осей группы $P222_1$ (какую именно?) до оси 4-го порядка. То же для $P2_12_12_1$.

65. Вывести группы тетрагональной голоэдри с P -решеткой, для которых подгруппами служат следующие группы: а) $P42m$, б) $P\bar{4}m2$, в) $P42_12$ и г) $P4_22_12$.

66*. Вывести группы тетрагональной голоэдри с P -решеткой Бравэ, являющиеся надгруппами группы $P\bar{4}2_1m$.

67. Получить группы класса $\frac{4}{m}mm$ с P -решеткой Бравэ, взяв за исходные федоровские группы класса 422. Все ли группы данного класса пригодны для этой цели?

68. Почему группы класса 222 можно получить, отбрасывая плоскости в группах класса mmm , а группы класса 422 из групп класса $\frac{4}{m}mm$ аналогичным образом получить нельзя?

69. Какие из групп класса 222 (D_2) можно использовать для вывода P -групп класса $\bar{4}2m$? Как это сделать?

70. Вывести федоровские группы класса C_{4h} , взяв в качестве исходных группы моноксиального класса (C_4).

71. Получить федоровские группы с P -решеткой Бравэ, добавляя к операциям группы $P4_222$ поворот вокруг инверсионной оси 4-го порядка.

72. Какие две федоровские группы получим, добавив к операциям группы $P4_222$ отражение в центре инверсии? Какой будет решетка Бравэ у полученных групп? Какое положение относительно исходных элементов симметрии может занимать центр инверсии?

73. Перечислить подгруппы следующих групп: а) $P3m1$, б) $P\frac{6_3}{m}$.

74. Вывести гексагональные подгруппы групп $P\frac{6_3}{m}mc$ и $R\bar{3}m$.

75. Получить федоровские группы гексагональной сингонии, для которых группа $P\bar{3}c1$ служит подгруппой. То же для $P\bar{3}1c$.

76. Вывести группы класса $\bar{3}m$, взяв группы класса 32 за исходные. Все ли группы этого класса могут быть использованы?

77. Какие федоровские группы гексагональной сингонии получим, добавляя к операциям группы $P321$ отражение в горизонтальной плоскости симметрии? То же для $P312$.

78. Какие федоровские группы получим, добавляя к операциям группы $P\bar{3}1$ отражение в зеркальной плоскости симметрии?

79. Какие федоровские группы гексагональной сингонии подчинены группе $Fm\bar{3}c$?

80. Перечислить федоровские группы, являющиеся подгруппами следующих групп: а) $Pa\bar{3}$, б) $P\bar{4}3m$.

81. Показать, что федоровская группа $Pbca$ подчинена кубическим федоровским группам, а $Pcca$ — нет. Какие еще группы этого класса подчинены кубическим группам и каким именно?

82*. Какие федоровские группы получим, добавляя к операциям группы $P2_13$ отражение в центре инверсии? Какую позицию относительно элементов симметрии может занимать центр инверсии?

83. Какие из групп класса 432 можно повысить до голоэдрических? Перечислить полученные группы.

Решение задач § 3

59. Возведя симморфную группу $Pmm2$ в « F -степень», получим $Fm(\equiv n)[c(\equiv b)]m(\equiv n)[a(\equiv c)]2[2_1]$. Извлекая корень, можем

на первой и второй позициях символа ставить любую плоскость из четырех; оси 2 и 2₁ как производные элементы симметрии в перестановках не участвуют. Таким образом, имеем $Pmm2$, $Pma2$, $Pba2$, $Pnn2$, $Pmc2_1$, $Pna2_1$, $Pca2_1$, $Pmn2_1$, $Pnc2$ и $Pcc2$.

61. Переход от групп низшего класса к группам высшего класса можно осуществить, добавляя элементы симметрии, преобразующие исходный комплекс сам в себя, т. е. не допускающие его размножения. В данном случае это либо горизонтальная плоскость (m , n , a и b), либо центр инверсии в позициях $00z$, $0 \frac{1}{4} z$, $\frac{1}{4} 0z$ и $\frac{1}{4} \frac{1}{4} z$:

$$Pmc2_1 \times m_z = Pmc2_1 \times i_{00z} = Pmcm = Pmta (D_{2h}^5)$$

$$Pmc2_1 \times n_z = Pmc2_1 \times i_{\frac{1}{4} \frac{1}{4} z} = Pmcn = Pmta (D_{2h}^{16})$$

$$Pmc2_1 \times b_z = Pmc2_1 \times i_{0 \frac{1}{4} z} = Pmc b = Pbam (D_{2h}^9)$$

$$Pmc2_1 \times a_z = Pmc2_1 \times i_{\frac{1}{4} 0z} = Pmca = Pbcm (D_{2h}^{11})$$

63. Ромбические подгруппы $Cmmm$ легко получить из развернутого символа $C \frac{2}{m} \left(\frac{2_1}{b} \right) \frac{2}{m} \left(\frac{2_1}{a} \right) \frac{2}{m \equiv n}$.

Голоэдрические подгруппы: $Pmmm$, $Pbmm = Pmam = Pmta$, $Pmtn$, $Pbat$, $Ptan = Pbtn = Pmta$, $Pban$.

Энантиоморфные подгруппы: $C222$, $P222$, $P2_12_12$ и $P2_122 = P222_1$.

Гемиздрические подгруппы: $Cmm2$, $Amm2$, $Pmm2$, $Pba2$, $Pmn2_1$, $Pcm2_1$ и $Pcn2$.

64. Из трех осей группы $P222_1$ до оси 4-го порядка можно повысить лишь винтовую, так как две другие окажутся при этом связанными осью 4-го порядка, т. е. должны быть одинаковыми. $2_1 \rightarrow 4_1$ (или 4_3), поэтому $P222_1$ даст $P4_122$ или энантиоморфную

ей — $P4_322$.

Из $P2_12_12$ получим $P42_12$ и $P4_22_12$.

66. В голоэдрической группе ось 2-го порядка на 2-й позиции — результат взаимодействия плоскостей 1-й и 2-й позиций. Эта ось будет винтовой, если лишь одна из порождающих плоскостей содержит горизонтальную трансляционную компоненту; поэтому при плоскости m на 1-й позиции на 2-й позиции должна стоять либо плоскость v , либо n

$$\left(P \frac{4}{m} bm = P \frac{4}{m} \frac{2_1}{b} \frac{2}{m} \text{ и } P \frac{4_2}{m} nm = P \frac{4_2}{m} \frac{2_1}{n} \frac{2}{m} \right);$$

другая возможная плоскость 1-й позиции — n — требует на 2-й либо m , либо c

$$\left(P \frac{4}{n} mm = P \frac{4}{n} \frac{2_1}{m} \frac{2}{m} \text{ и } P \frac{4_2}{n} cm = P \frac{4_2}{n} \frac{2_1}{c} \frac{2}{m} \right).$$

82. Чтобы не размножить осевой комплекс, добавляемый центр инверсии должен располагаться на оси 3-го порядка и быть

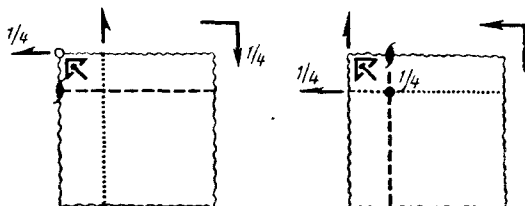


Рис. 115. К решению задачи 82

равноудаленным от трех непересекающихся осей 2-го порядка, т. е. занимать позицию 000 или $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ (рис. 115). Эти две эквивалентные позиции приводят к федоровской группе $Pa\bar{3}[a \equiv (b, c, a) \text{ и } a \equiv (c, a, b)]$.

§ 4. ПРАВИЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ ТОЧЕК, ИХ ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

84. Показать, что точка, лежащая на элементах микросимметрии, создает общую, а не частную правильную систему.

85. Перечислить точечные группы средних сингоний, в федоровских группах которых исключены инвариантные позиции.

86. Не обращаясь к графикам, показать, в каких из перечисленных федоровских групп есть инвариантные позиции: а) $P222$, $P222_1$, $P2_12_12$, $C222_1$ и $P2_12_12_1$, б) $P321$, $P312$, $P3_112$, $P3_121$, $R32$, в) $P2_13$ и $I2_13$.

87. Назвать несколько федоровских групп из разных классов, в которых отсутствуют частные позиции эквивалентных точек.

88. Показать, что произведение величины симметрии на кратность позиции для данной федоровской группы — постоянная величина. Чему она равна?

89. Построив график группы $Pmna$, определить (не размножая точек!), чему равны кратности ин-, моно-, ди- и тривариантной позиций? То же для групп $Pbcm$, $P\bar{4}2_1m$, $P\bar{6}$.

90*. Какие инвариантные позиции есть в группе $Pban$? Почему их кратность различна?

91*. В каких федоровских группах возможны однократные позиции? Сколько таких групп?

92. В какой из двух групп минимальная кратность ниже — в $I\bar{4}m2$ или $I\bar{4}c2$?

93*. Не обращаясь к графику группы, объяснить, почему в группе $P4_1$ нет частных позиций, а в $I4_1$ — есть.

94*. В каких сингониях исключены точки с такими координатами: 1) $x00$, 2) $0yz$, 3) $x0z$, 4) $xx0$, 5) xxx ?

95. Воспользовавшись графиком групп (не размножая точки!), решить, какие позиции имеют в следующих группах минимальную кратность: $Cmca$, $Pnnn$, $I4$, $I\frac{4_1}{a}md$, $Pa3$.

96. Записать для следующих правильных систем координаты всех точек и проверить результаты, размножая точки на графике:

а) в федоровских группах $Pcc2$, $C\frac{2}{c}$, $Pban$, $P3_121$ и $I\bar{4}2d$ для систем с симметрией положения 2;

б) в федоровских группах $P\frac{6_3}{m}mc$, $P\frac{6_3}{m}cm$ и $P\bar{4}3m$ для систем с симметрией $\bar{3}m$;

в) в группах $P\frac{6_3}{m}mc$ и $P\frac{4_2}{m}bc$ для систем с величиной симметрии, равной двум;

г) в группах $Pnma$, $P\frac{6}{m}$, $Pa3$ для систем с кратностью 4;

д) в группах $P2_12_12_1$, $Pbca$, $I4_1cd$, $P\bar{3}m1$, $P3_121$, $C\frac{2}{c}$, $P3_121$, $P\bar{6}c2$, $P4_12_12$, $Pa3$ для систем общего положения.

В каждом случае указать кратность, симметрию позиции и число степеней свободы, а также величину симметрии позиции.

97. Какие позиции в федоровской группе $I2_12_12_1$ имеют минимальную кратность? Какова собственная симметрия каждой из этих позиций?

98. Определить собственную симметрию моновариантных правильных систем точек федоровской группы $Pcca$. То же для групп $Ima2$ и $R3c$.

99*. Почему в кристаллах, относящихся к федоровской группе $Pbca$, не могут отсутствовать атомы общего положения, а в группе $Pnma$ могут?

100. Доказать, что в кристаллах простого вещества, отвечающего по симметрии федоровской группе $P4nc$, атомы не могут занимать лишь одну позицию, безразлично частную или общую. Каково в данном случае минимальное Z — число формульных единиц? То же для $Pmc2_1$.

Решение задач § 4

90. Инвариантные позиции 222 и $\bar{1}$ имеют величину симметрии соответственно 4 и 2, следовательно, кратность — $\frac{8}{4} = 2$ и $\frac{8}{2} = 4$.

91. Позиции с кратностью 1 могут быть лишь в группах, имеющих неразмножающий комплекс, т. е. в симморфных (s) группах с *P*-решеткой Бравэ. Среди 73-х s-групп их 36.

93. $\vec{T}_1 \times 2_1 (= 4_1^2) = 2$. Позиции на поворотной оси 2 — частные (моновариантные).

94. Все эти позиции как предполагающие наличие особых направлений исключены в триклинной сингонии. Для ромбической сингонии отпадают позиции, указывающие на эквивалентность направлений (*xx0* и *xxx*), а для моноклинной кроме того и позиции *x00* и *0yz*, так как ось 2 может совпадать либо с *Y*, либо с *Z*, а *m* — с плоскостями *XZ* или *XY*.

В средней категории не может быть лишь точки с координатами *xxx*, так как особые направления вдоль трех координатных осей не эквивалентны.

99. Собственная симметрия двух эквивалентных частных позиций в федоровской группе *Pbca* ($\bar{1}$) порознь и вместе равна *Fmm*, а в *Pnma* симметрия не только общей, но и дивариантной позиции $x \frac{1}{4} z$ равна *Pnma*.

§ 5. ОПИСАНИЕ СИММЕТРИЧЕСКИХ ОПЕРАЦИЙ ПРИ ПОМОЩИ КООРДИНАТ. ПРЕОБРАЗОВАНИЕ КООРДИНАТНОЙ СИСТЕМЫ

101. Какие координаты получит точка *xuz* при повороте вокруг оси 2-го порядка, совпадающей с осью *Z*? с осью *Y*? с осью *X*? Как изменится во всех трех случаях координаты, если ось будет винтовой? То же для осей $(2_1)_z$, $(2_1)_y$ и $(2_1)_x$, но сдвинутых относительно начала координат соответственно на $x'y'$, $x'z'$, $y'z'$.

102. Придавая возможную ориентацию зеркальной плоскости относительно взаимно перпендикулярных осей координат, записать для каждого случая координаты точек, связанных отражением в этой плоскости. Считать, что плоскость проходит через начало координат. То же для гексагональной системы координат.

103. Какие координаты получит точка общего положения при размножении поворотной осью 4-го порядка, проходящей через начало координат и совпадающей попеременно с осью *X*, *Y* и *Z*? То же для осей $(4_2)_x$, $(4_2)_y$ и $(4_2)_z$, сдвинутых относительно начала координат соответственно на $y'z'$, $x'z'$, $x'y'$.

104. Записать координаты точек общего положения, связанных поворотом вокруг координатной оси 2-го порядка в: а) тет-

рагональном кристалле, б) гексагональном кристалле. То же, но поворачивающая ось занимает диагональную (апофемальную) позицию.

105. Какие координаты получит точка xuz после нескольких симметрических преобразований:

а) поворота вокруг оси $(4_2)_z$, проходящей через начало координат, последующего отражения в плоскости b_x , смещенной на $\frac{1}{4}\vec{T}_x$ относительно начала координат, и инверсии в точке 000?

б) поворота вокруг оси $3_{[111]}$, проходящей через начало координат, последующего отражения в плоскости n_z , смещенной на $\frac{1}{4}\vec{T}_c$ относительно начала координат, и поворота вокруг оси 2_{xy} , проходящей через начало координат?

106. Размножить точку xuz осью 3, проходящей через начало координат (ячейка гексагональная). То же, но поворачивающая ось — 6_1 .

107*. Записать результаты размножения точки xuz осями 3, 3_x , 3_y и 3_z ($3 = [111]$, $3_x = [\bar{1}11]$, $3_y = [1\bar{1}1]$ и $3_z = [11\bar{1}]$). Оси пересекаются в одной точке.

108. Какие операции связывают две точки со следующими координатами:

I. 1) xuz и $\bar{x}uz$, III. 1) xuz и $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$,

2) xuz и $\bar{x}\bar{y}z$, 2) xuz и $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, z$,

3) xuz и $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$, 3) xuz и $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}$;

II. 1) xuz и $\frac{1}{2} - x, y, z$, IV. 1) xuz и $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$,

2) xuz и $\frac{1}{2} - x, \bar{y}, z$, 2) xuz и $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$,

3) xuz и $\frac{1}{2} - x, y, \bar{z}$; 3) xuz и $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$.

109*. Федоровская группа $Pnnn$ допускает два варианта выбора начала координат (222 и $\bar{1}$). Записав координаты всех точек общего положения для 1-го варианта, пересчитать их, не прибегая к чертежу, применительно ко 2-му.

То же для федоровских групп $Fddd$ (222 и $\bar{1}$), $I \frac{4_1}{a} (\bar{4} \text{ и } \bar{1})$ и $I \frac{4_1}{a} md (\bar{4}m2 \text{ и } \frac{2}{m})$.

110. Какие координаты получит точка xyz , если от стандартной установки для группы $D_{2h}^4(Pban)$ перейти к установке $Pncb$.

111. Для кристаллов арагонита установлена федоровская группа $D_{2h}^{16} = Pmcn$. Параметры в такой установке следующие: $a=4,94 \text{ \AA}$, $b=7,94 \text{ \AA}$, $c=5,72 \text{ \AA}$. Атомы Ca, C и O_I занимают эквивалентные позиции 4(c): $\frac{1}{4} yz$, атомы O_{II} — 8(d) : xyz .

	x	y	z
Ca	—	$\frac{1}{12}$	$\frac{1}{4}$
C	—	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{12}$
O _I	—	$\frac{1}{12}$	$\frac{1}{12}$
O _{II}	0,52	0,33	$\frac{1}{12}$

Получить параметры арагонита для стандартной ($Pnma$) и минералогической ($Pbnm$) установок.

112. Для кристаллов реальгара преобразование осей от морфологической установки к структурной описывается $(M) = = 10\bar{1}0\bar{1}0/001$. Определить параметры ячейки в морфологической установке, если в структурной $a=9,27 \text{ \AA}$, $b=13,50 \text{ \AA}$, $c=6,56 \text{ \AA}$, $\beta=106^\circ 37'$. Обозначить федоровскую группу по Герману—Могену в структурной установке, если для морфологической $C_{2h}^5 = P \frac{2_1}{a}$.

113*. Координаты некоторой точки в примитивной элементарной ячейке xyz ($x=0,4$; $y=0,3$; $z=0,1$). Какие координаты получит та же точка, если за оси координат выбрать оси объемно-центрированного параллелепипеда? Предусмотреть разные возможности перехода от P -параллелепипеда к параллелепипеду I .

114*. Координаты точки в примитивном параллелепипеде — xyz . Получить ее координаты относительно осей гранецентрированного параллелепипеда.

115. Для кристаллов шеелита установлена федоровская группа $C_{4h}^6 = F \frac{4_1}{d}$; $a=7,37 \text{ \AA}$, $c=11,35 \text{ \AA}$. Определить константы ячейки в стандартном аспекте. Как связаны между собой координаты точки общего положения этих двух аспектов?

116. Федоровская группа кристаллов криолита $C_{2h}^5 = P \frac{2_1}{n}$; $a=5,46 \text{ \AA}$, $b=5,16 \text{ \AA}$, $c=7,80 \text{ \AA}$, $\beta=90^\circ 11'$. Пересчитать константы ячейки для стандартной установки. Будет ли такой переход однозначным? Как связаны между собой координаты точек общего положения в исходной и стандартной установках?

117. Для лорандита принято несколько структурных установок, одна из которых (I) описывается следующими параметрами: $a=12,27 \text{ \AA}$, $b=11,34 \text{ \AA}$, $c=6,11 \text{ \AA}$, $\beta=104^\circ 12'$.

Определить графически параметры для установок II и III, если $\{M_{I \rightarrow II}\} = \overline{102}/0\overline{10}/001$, а $\{M_{II \rightarrow III}\} = \overline{101}/010/001$.

Показать, что преобразование к морфологической (M) установке, задаваемое $(M_{II \rightarrow M}) = \frac{\overline{1}}{4} 0 \frac{1}{2} / 0 \frac{\overline{1}}{2} 0 / \frac{1}{4} 0 \frac{1}{2}$, не приводит к истинной ячейке — параллелепипеду повторяемости.

Определить параметры истинной морфологической ячейки и тип ее центрировки. Во сколько раз ее объем больше объема структурной ячейки?

118. Описать структуру арсенопирита в стандартном для группы C_{2h}^5 аспекте, если для установки $B \frac{2_1}{d}$ параметры следующие: $a=9,51 \text{ \AA}$, $b=5,65 \text{ \AA}$, $c=6,42 \text{ \AA}$, $\beta=90^\circ$. Атомы Fe, As и S занимают по одной общей позиции

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Fe	0	0	0,275
As	0,147	0,128	0
S	0,167	0,132	0,5

119. Описать кристаллы миллерита в «гексагональных» осях. Федоровская группа $R3m$; $a=5,655 \text{ \AA}$, $\alpha=116^\circ 36'$. Атомы Ni и S занимают по одинаковой позиции $3(b):xxz$; $x_{Ni}=0$, $z_{Ni}=0,264$, $x_S=0,714$, $z_S=0,361$.

120. Определить параметры ячейки и атомов кристаллов ковеллина в *H*-установке. В федоровской группе $P \frac{6_3}{m} mc$ ($a=3,80 \text{ \AA}$, $c=16,40 \text{ \AA}$) атомы меди занимают позиции $2(d): \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{3}{4}$ и $4(f): \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{z}{3}$, где $z=0,107$, а серы — $2(c): \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}$ и $4(e): 00z$, где $z=0,06$.

121. Для двух установок кристаллов акантита, структурной и морфологической, приводятся следующие параметры: 1) $a=9,49 \text{ \AA}$, $b=6,93 \text{ \AA}$, $c=8,30 \text{ \AA}$, $\beta=124^\circ$ и 2) $a=4,23 \text{ \AA}$, $b=6,91 \text{ \AA}$, $c=7,87 \text{ \AA}$, $\beta=99,5^\circ$.

Получить матрицы прямого и обратного преобразования. Установить, какая из этих установок структурная. Записать символ Германа — Могена для морфологической установки, если для структурной $C_{2h}^5 = P \frac{2_1}{c}$.

122. Для кристаллов низкотемпературного кварца получены следующие структурные данные: федоровская группа $D_3^4 = P3_121$; $a=4,903 \text{ \AA}$, $c=5,393 \text{ \AA}$. Атомы Si занимают позицию $3(a): x0 \frac{1}{3}$; O — $6(c): xyz$; $x_{Si}=0,465$, $x_O=0,415$, $y_O=0,272$, $z_O=0,120$.

Получить описание этого структурного типа в прямоугольной системе координат.

123. Дать описание структуры корунда в ортогексагональных осях. Федоровская группа $R\bar{3}c$; $a=5,12 \text{ \AA}$, $\alpha=55^\circ 17'$,

$$\text{Al} - 4(c) : xxx, x = 0,102;$$

$$\text{O} - 6(e) : x\bar{x}0, x = 0,306.$$

Чему равно число формульных единиц (Z) в такой ячейке?

Решение задач § 5

107. Для поворота вокруг оси $3_x = 3_{[\bar{1}11]}$, изменим координатную систему так, чтобы поворачивающая ось заняла «выгодную» позицию, т. е. заменим x на $\bar{x}$ ($xyz \rightarrow \bar{x}yz$). Тогда $\bar{x}yz \times 3_x = z\bar{x}y$ и $y\bar{z}\bar{x}$. Возвращение к прежней системе координат даст $z\bar{x}y \rightarrow zxy$, $y\bar{z}\bar{x} \rightarrow yzx$. Таким же образом, $xyz \times 3_y = zxy$ и $y\bar{z}\bar{x}$, $xyz \times 3_z = zxy$ и $y\bar{z}\bar{x}$.

109. Получим координаты точек для 1-го варианта (222).

$$xyz(1) \times \begin{pmatrix} 2x = \bar{x}yz & (2) & xyz \\ & \bar{x}yz \\ & \bar{x}yz \\ 2z = \bar{x}yz & (4) & \bar{x}yz \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \end{pmatrix} = \begin{cases} \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z & (5) \\ \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z & (6) \\ \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z & (7) \\ \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z & (8). \end{cases}$$

Выбрав начало в точке $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$, получим

$$x - \frac{1}{4}, y - \frac{1}{4}, z - \frac{1}{4} \quad (1); \quad x - \frac{1}{4}, \bar{y} - \frac{1}{4}, \bar{z} - \frac{1}{4} \quad (2), \dots$$

$$\dots x + \frac{1}{4}, \bar{y} + \frac{1}{4}, z + \frac{1}{4} \quad (7); \quad x + \frac{1}{4}, y + \frac{1}{4}, \bar{z} + \frac{1}{4} \quad (8).$$

Пусть

$$x - \frac{1}{4}, y - \frac{1}{4}, z - \frac{1}{4} = x'y'z',$$

тогда

$$x', \frac{1}{2} - y', \frac{1}{2} - z' \quad (2); \dots \frac{1}{2} + x', \bar{y}', \frac{1}{2} + z' \quad (7);$$

$$\frac{1}{2} + x', \frac{1}{2} + y', \bar{z}' \quad (8).$$

Можно, разумеется, получить координаты общей правильной системы для 2-го варианта и независимым путем:

$$x'y'z' (1) \times 2x = x', \frac{1}{2} - y', \frac{1}{2} - z' (2)$$

$$x'y'z' (1) \times 2y = \frac{1}{2} - x', y', \frac{1}{2} - z' (3)$$

$$\left(\frac{1}{2} - x', y', \frac{1}{2} - z'\right) \times i_{000} = \frac{1}{2} + x', \bar{y}', \frac{1}{2} + z' (7)$$

$$x'y'z' \times 2z = \frac{1}{2} - x', \frac{1}{2} - y', z' (4)$$

$$\left(\frac{1}{2} - x', \frac{1}{2} - y', z'\right) \times i_{000} = \frac{1}{2} + x', \frac{1}{2} + y', \bar{z}' (8).$$

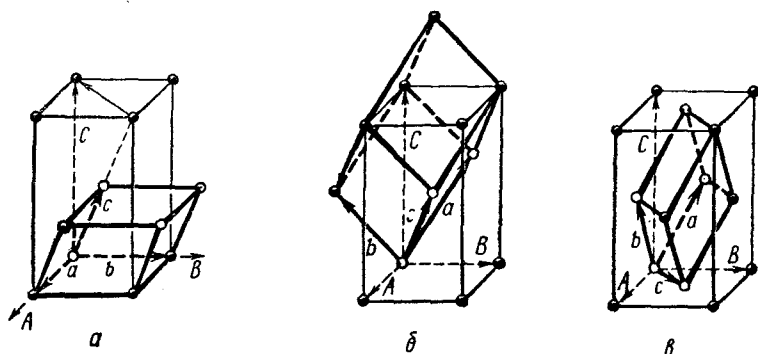


Рис. 116. К решению задач 113 и 114

113. Установим зависимость между параметрами $\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$ новой (объемноцентрированной) ячейки и параметрами $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ старой (примитивной) ячейки. Для переходов рис. 116, а

$$\vec{A} = \vec{a}$$

$$\vec{B} = \vec{b}$$

$$\vec{C} = -\vec{a} - \vec{b} + 2\vec{c}, \text{ т. е. } (M) = 100/010/\bar{1}\bar{1}2.$$

Для обратной зависимости

$$\vec{a} = \vec{A}$$

$$\vec{b} = \vec{B}$$

$$\vec{c} = \frac{\vec{A}}{2} + \frac{\vec{B}}{2} + \frac{\vec{C}}{2}, \text{ т. е. } (M^{-1}) = 100/010/\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}.$$

Для получения координат точек в новой системе (контравариантный закон) пользуются обратной транспонированной матрицей

$$(M^{-1})' = 1 \ 0 \ \frac{1}{2} / 0 \ 1 \ \frac{1}{2} / 0 \ 0 \ \frac{1}{2}.$$

В результате $x_{\text{нов}} = 0,45$, $y_{\text{нов}} = 0,35$, $z_{\text{нов}} = 0,05$.

Для перехода рис.116, б получим $(M) = \bar{1}01/0\bar{1}1/110$,

$$(M^{-1}) = \frac{\bar{1}}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} / \frac{1}{2} \ \frac{\bar{1}}{2} \ \frac{1}{2} / \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2};$$

$(M^{-1})' = (M^{-1})$, поэтому $x_{\text{нов}} = 0$, $y_{\text{нов}} = 0,1$, $z_{\text{нов}} = 0,4$.

114. По рис. 116, в $(M) = \bar{1}11/1\bar{1}1/11\bar{1}$ и

$$(M^{-1}) = 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} / \frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2} / \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0.$$

§ 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕДОРОВСКИХ ГРУПП СИММЕТРИИ ПО МОДЕЛЯМ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

124. Назвать изображенные на рис. 117 структурные типы (сингония кубическая). Определить в каждом случае федоровскую группу и записать координаты атомов.

125. Определить федоровскую группу изображенных «структур» (рис. 118), считая: а) черные фигурки изнанкой белых, б) черные и белые фигурки расположенными на двух уровнях, в) разноцветные фигурки расположенными на трех уровнях.

126. Определить федоровскую группу кубической плотнейшей упаковки. Изменится ли симметрия, если в этой упаковке будут заняты все октаэдрические пустоты? Все тетраэдрические?

Как изменится федоровская группа, если заполненной окажется лишь половина тетраэдрических пустот, причем занятые и незанятые пустоты чередуются: а) послойно вдоль L_4 , б) в шахматном порядке вдоль L_4 ? Назвать упомянутые структурные типы.

127. Кристаллы перекиси бария имеют NaCl-подобную структуру, в которой линейные группы O_2 ориентированы вдоль одной из осей 4-го порядка структуры NaCl. Определить федоровскую группу BaO_2 и позиции, занимаемые атомами бария и кислорода.

128. Определить федоровские группы структурных типов, изображенных на рис. 119. В каждом отдельном случае записать координаты всех атомов.

129. В плотнейшей кубической упаковке, созданной атомами платины и меди, слои из атомов того и другого типа попеременно чередуются в направлении, перпендикулярном одной из осей 3-го порядка упаковки. Определить федоровскую группу и позиции, занимаемые атомами этого интерметаллического соединения.

130. Какова симметрия кристалла состава ХУ, если атомы У образуют гексогональную плотнейшую упаковку, а атомы Х заселяют половину пустот одного типа, причем ось упаковки полярна?

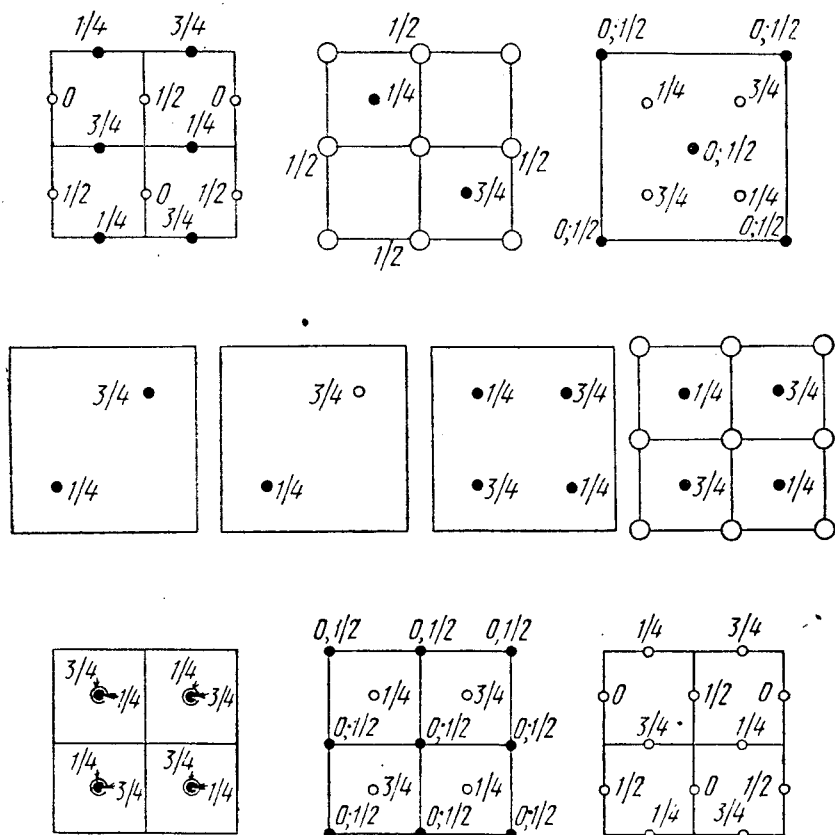


Рис. 117. К задаче 124

131. Элементарная ячейка структуры алмаза сжата вдоль одной из своих осей 4-го порядка. Определить федоровскую группу полученного структурного типа.

132*. В структурном типе хлористого натрия сферический анион заменен линейным (например, HF_2 или N_3). Какая федоровская группа описывает симметрию NaHF_2 или NaN_3 , если все линейные группы ориентированы параллельно одной из осей 3-го порядка структуры NaCl , а центр их совпадает с центром замещенного аниона?

133*. Определить федоровские группы двуслойной, четырехслойной, пятислойной и шестислойной плотнейших упаковок.

134. Определив симметрию гексагональной плотнейшей упаковки, решить, изменится ли она при заселении всех октаэдрических пустот. Какова федоровская группа структуры, в которой вдоль оси 3-го порядка гексагональной плотнейшей упаковки слой заполненных октаэдров чередуется со слоем пустых? Назвать структурные типы и для каждого из трех случаев записать координаты всех атомов.

135. Структурный тип CuAu — сверхструктура к типу меди, в которой слои Cu и Au чередуются вдоль одной из осей 4-го порядка структуры меди. Определить федоровскую группу.

136. Структура Cu_3Au — сверхструктура к типу меди, в которой вершины ячейки занимают атомы одного сорта, а центры граней — другого. Определить федоровскую группу.

137. В структуре ReB_3 четырехслойная плотнейшая упаковка создается атомами Re и частью атомов B , причем первые образуют слои типа g , вторые — k . Определить федоровскую группу кристаллов ReB_3 , если известно, что в октаэдрических пустотах упаковки расположены оставшиеся атомы бора. Записать позиции атомов.

138*. Какие федоровские группы описывают симметрию структур, полученных сжатием или растяжением кубической плотнейшей упаковки вдоль одной из осей: а) 4-го порядка, б) 3-го порядка, в) 2-го порядка? То же, но за исходную модель взять объемноцентрированную кубическую упаковку.

139. Структурный тип Fe_3Al можно трактовать как кубическую плотнейшую упаковку из атомов Al , все тетраэдрические и октаэдрические пустоты которой заполнены атомами Fe . Определить федоровскую группу.



Рис. 118. К задаче 125

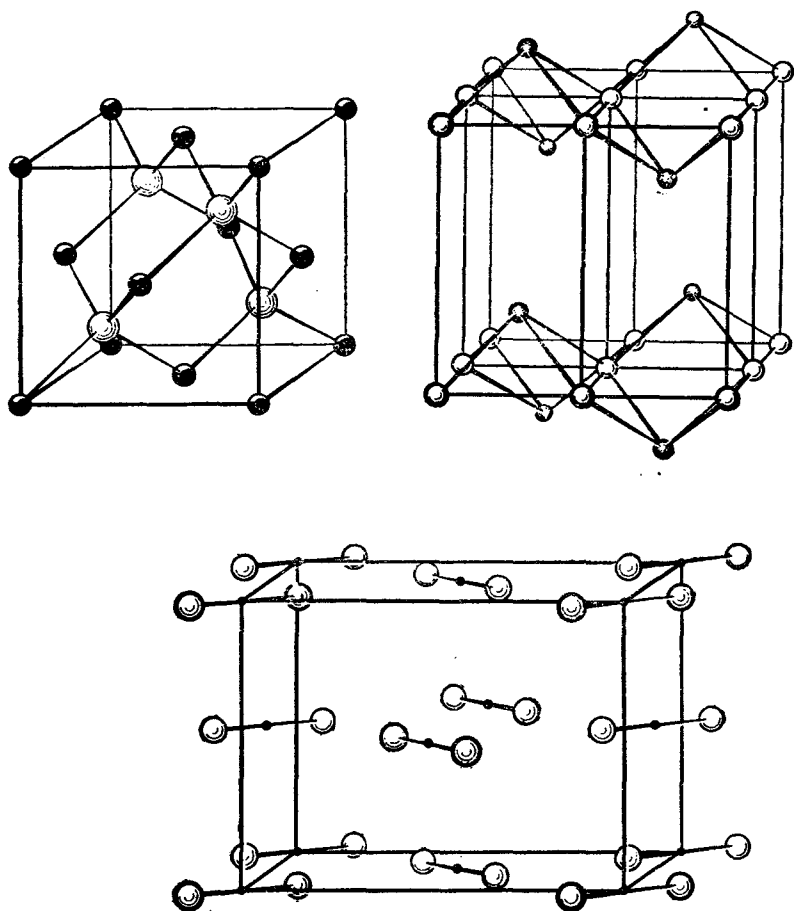


Рис. 119. К задаче 128

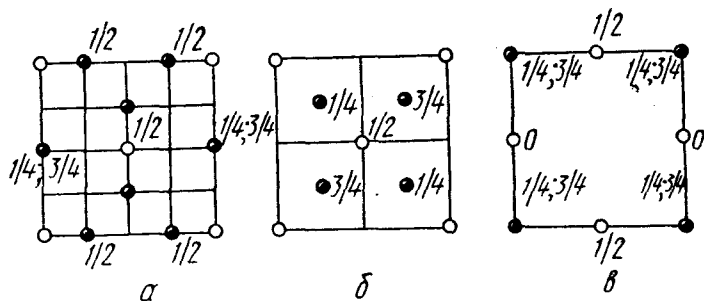


Рис. 120. К задачам 140 и 141

140. Определить симметрию V_3Si (рис. 120, а) и Cu_2O (рис. 120, б). Сингония в обоих случаях кубическая.

141. Структура кристаллов окиси платины (PtO) имеет следующие константы решетки: $a=b=3,04 \text{ \AA}$; $c=5,34 \text{ \AA}$ (рис. 120, в). Определить федоровскую группу. Какие позиции занимают атомы Pt и O ?

142. В четырехслойной плотнейшей упаковке, созданной атомами As , атомы Ti заполняют все октаэдрические пустоты. Определить федоровскую группу $TiAs$ и позиции атомов Ti и As .

143*. В структуре $LiOH$ гидроксильные группы образуют плотнейшую кубическую упаковку, половина тетраэдрических пустот которой занята атомами Li , причем слои занятых и незанятых пустот располагаются перпендикулярно одной из осей 4-го порядка плотнейшей упаковки. Определить федоровскую группу этого структурного типа. Записать координаты атомов.

144*. Доказать, что среди девятислойных плотнейших упаковок лишь одна имеет дважды центрированную (R) решетку. Какой симметрии она подчиняется?

145. Показать, что существует лишь одна двенадцатислойная и две пятнадцатислойные упаковки с дважды центрированной (R) решеткой Бравэ. Определить симметрию всех трех упаковок.

146. В тетрагональной модификации олова атомы занимают позиции с координатами $000, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}, 0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$. Определить федоровскую группу этой модификации олова. Какая деформация переводит серое олово (структура алмаза) в белое? Проследить это на их федоровских группах.

147. Определить федоровскую группу структуры соединения, в котором атомы A заселяют половину октаэдрических пустот кубической плотнейшей упаковки из атомов X , причем заполненные и пустые октаэдрические слои чередуются вдоль одной из осей 3-го порядка упаковки. Определить, какие позиции занимают атомы A и X .

148. В гексагональной плотнейшей упаковке атомов одного сорта $\frac{1}{3}$ октаэдрических пустот заселена атомами другого сорта, причем вдоль оси 3-го порядка упаковки один заполненный слой чередуется с двумя пустыми. Определить федоровскую группу и позиции, занимаемые атомами того и другого сорта.

149. В тунгстените, WS_2 плотнейшие слои из атомов неметалла уложены по закону $\dots AABBA \dots$. Определить Z и федоровскую группу, если известно, что атомы металла заполняют тригональные призмы, опирающиеся на свободные тетраэдрические пустоты упаковки.

150*. Структура Ag_2HgJ_4 можно воспроизвести из структурного типа сфалерита, если, сохранив позиции неметаллических атомов, заменить слои из атомов Zn в направлении, перпендикулярном одной из осей четвертого порядка исходной структуры, попе-

ременно атомами Hg и Ag. Определить федоровскую группу, если известно, что атомы серебра заселяют свой слой целиком, а ртути — по закону шахматной доски. Записать координаты атомов.

151. Структурный тип Mg_3Cd — сверхструктура к гексагональной плотнейшей упаковке. Определить федоровскую группу и позиции атомов, если известно, что атомы кадмия расположены в центрах гексагональных «кубооктаэдров», а структура сохраняет гексагональную симметрию.

152*. Нарисовав в плане структуру обычного (двуслойного) графита, определить его федоровскую группу, Z и позиции, занимаемые атомами. Установить федоровскую группу трехслойного графита, если известно, что закон наложения слоев в обих модификациях графита одинаков.

153. Структура гексагональной модификации BN состоит из расположенных друг над другом графитоподобных сеток, в которых каждый атом одного сорта окружен по треугольнику атомами другого. В вертикальном направлении атомы B и N чередуются. Определить федоровскую группу симметрии, а также позиции атомов.

154*. В несколько идеализированной структуре одной из модификаций двуокиси свинца, α — PbO_2 , атомы металла заселяют $1/2$ октаэдрических пустот гексагональной плотнейшей упаковки, созданной атомами кислорода. В каждом плотнейшем слое заполненные зигзагообразные полосы толщиной в один октаэдр и длиной звена в два октаэдра чередуются с такими же пустыми. Под заполненной полосой октаэдров каждого плотнейшего слоя оказывается пустая и наоборот. Установить федоровскую группу и записать координаты атомов.

155. В идеализированной структуре $AlCl_3$ атомы хлора образуют гексагональную плотнейшую упаковку, октаэдрические пустоты которой заполнены атомами Al по закону: слой пустой, слой корундовый. Определить федоровскую группу и позиции атомов.

Решение задач § 6

132. Параллельность всех линейных групп одной оси 3-го порядка определит гексагональную сингонию — гранецентрированный куб превратится в гранецентрированный ромбоэдр. За рабочую ячейку в этом случае удобно принять примитивный ромбоэдр, которому в исходной структуре NaCl отвечал ромбоэдр с углом в 60° (на рис. 121 заштрихован), вершины его были заняты атомами Cl, центр — атомом Na (или наоборот). Очевидна максимально возможная при такой решетке Бравэ (гексагональная дважды центрированная R-решетка) симметрия структуры — $R\bar{3}m (Fm\bar{3}m \rightarrow R\bar{3}m)$. $Na-2(b): \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, H (NI)—1(a): 000,

$F(\text{NII}) - 2(c) : xxx; x_{rh} = z_{hex}; z_{hex} \times |\vec{T}_c|$ — расстояние Н—F или NI—NII (рис. 121).

133. Симметрию упаковки получим как результат взаимодействия $\rho 3m1$ (симметрия каждого плотнейшего слоя) с элементами

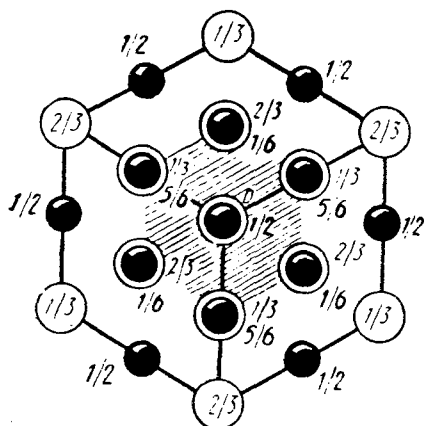


Рис. 121. К решению задачи 132

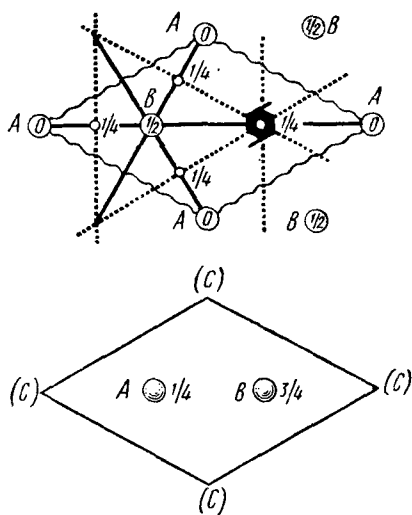


Рис. 122. К решению задачи 133

симметрии, возникающими в результате закономерного наложения плотнейших слоев.

$$0 \frac{1}{2} 0$$

В двуслойной упаковке $VABAV$ очевидны зеркальные плоскости ($\parallel$), проходящие через шары ggg на высоте 0 и $\frac{1}{2}$ и центры инверсии ($\times$) между ними (на высоте $\frac{1}{4}$ и $\frac{3}{4}$).

$$m_z \times i_{00 \frac{1}{4}} = (2_1)_z, (2_1)_z \times 3_z = (6_3)_z, 6_3 \times m_{\parallel} = c_{\parallel},$$

$\widehat{mc} = 30^\circ$, причем, так как m — координатная плоскость, то c — апофемальная. Таким образом, $\rho 3m1 \rightarrow P \frac{6_3}{m} mc$. Позиция оси 6_3 между шарами очевидна, так как на этой оси расположены центры ин-

версии. Если начало выбрано по стандарту Таблиц ($\bar{3}m$),

$$0 \frac{1}{2} 0$$

то $\overline{ABAB}$ и $A, B - 2(c): \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{4}$. В столь простом случае федоровскую группу легко получить и непосредственно по чертежу (рис. 122).

$$0 \frac{1}{4} \frac{1}{2} \frac{3}{4} 0$$

Для четырехслойной упаковки $ACABACAB$ федоровская группа

$$\begin{array}{ccccccc} & \text{к} & \text{г} & \text{к} & \text{г} & \text{к} & \text{г} \\ \times & \parallel & \times & \parallel & \times & \parallel & \times \end{array}$$

$P \frac{6_3}{m}$ тс. Ось 6_3 проходит через шары A , поэтому $A - 2(a): 000,00 \frac{1}{2}$,

B и $C - 2(c): \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{4}$.

$$0 \frac{1}{5} \frac{2}{5} \frac{3}{5} \frac{4}{5} 0$$

В пятислойной упаковке $CBACBACBAC$, $p3m1 \times i =$
 $= P\bar{3}m1$.

$$0 \frac{1}{10} \frac{3}{10} \frac{1}{2} \frac{7}{10} \frac{9}{10} 0$$

По стандарту Таблиц $ABACBACB$ ось $\bar{3}$ проходит через шары C , поэтому $C - 1(b): 00 \frac{1}{2}$; A, B по $2(d): \frac{1}{3} \frac{2}{3} z$, $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \bar{z}$, где $z' = \frac{1}{10}$; $z'' = \frac{7}{10}$.

$$0 \frac{1}{6} \frac{1}{3} \frac{1}{2} \frac{2}{3} \frac{5}{6} 0$$

В шестислойной упаковке $ACABACAB$, поэтому

$$p3m1 \times m_z = P \frac{3}{m} m1 = P\bar{6}m2.$$

$$0 \frac{1}{6} \frac{1}{3} \frac{1}{2} \frac{2}{3} \frac{5}{6} 0$$

По стандарту $ABACABAC$, откуда

$$A - 1(a): 000, A - 2(g): 00z^{\mp}, \text{ где } z = \frac{1}{3};$$

$$B - 2(i): \frac{2}{3} \frac{1}{3} z^{\mp}, \text{ где } z = \frac{1}{6} \text{ и } C - 1(d): \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}.$$

$$0 \frac{1}{6} \frac{1}{3} \frac{1}{2} \frac{2}{3} \frac{5}{6} 0$$

В шестислойной упаковке $C \ B \ A \ B \ C \ A \ C \ B \ A \ B$, поэтому
 $\begin{array}{cccccccc} C & B & A & B & C & A & C & B & A & B \\ k & k & \Gamma & k & k & \Gamma & k & k & \Gamma & k \end{array}$

Федоровская группа $P \frac{6_3}{m} mc$.

$$0 \frac{1}{12} \frac{1}{4} \frac{5}{12} \frac{1}{2} \frac{7}{12} \frac{3}{4} \frac{11}{12} 0$$

По стандарту $A \ B \ C \ A \ C \ B \ A \ B \ C \ A$, откуда
 $\begin{array}{cccccccc} A & B & C & A & C & B & A & B & C & A \\ \Gamma & k & k & \Gamma & k & k & \Gamma & k & k & \Gamma \end{array}$

$$A - 2(b) : 00 \frac{1}{4}, 00 \frac{3}{4};$$

$$B, C - 4(f) : \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{z}; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} - z; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + z,$$

$$\text{где } z = \frac{1}{12}.$$

138. При растяжении (сжатии) вдоль оси 4-го порядка сингония становится тетрагональной; вдоль оси 3-го — гексагональной, 2-го — ромбической:

$$1) \left. \begin{array}{l} Fm\bar{3}m \rightarrow I \frac{4}{m} mm \\ Im\bar{3}m \rightarrow I \frac{4}{m} mm \end{array} \right\} 2(a) : 000 \text{ (рис. 123a);}$$

$$2) \left. \begin{array}{l} Fm\bar{3}m \rightarrow R\bar{3}m, \quad 1(a) : 000, \\ Im\bar{3}m \rightarrow R\bar{3}m, \quad 1(a) : 000 \text{ и } 1(b) : \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \end{array} \right\} \text{ (рис. 123, б);}$$

$$3) \left. \begin{array}{l} Fm\bar{3}m \rightarrow Immm, \quad 2(a) : 000, \\ Im\bar{3}m \rightarrow Fmmm, \quad 4(a) : 000 \end{array} \right\} \text{ (рис. 123, в).}$$

143. В плотнейшей кубической шаровой упаковке шары совпадают с узлами гранецентрированной кубической решетки (симметрия $Fm\bar{3}m$).

Заполнение всех тетраэдрических пустот $\pm \left(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{\bar{1}}{4} \text{ и } \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{\bar{1}}{4} \right)$ не снизит симметрии. При послойном заселении тетраэдрических пустот (пусть не заняты позиции с $z = \frac{3}{4}$) исчезают трансляции

$$\vec{T}_A = \frac{\vec{T}_b + \vec{T}_c}{2} \text{ и } \vec{T}_B = \frac{\vec{T}_a + \vec{T}_c}{2}, \text{ оси 3-го порядка и горизонтальные оси 4-го порядка, т. е. сингония становится тетрагональной; } Fm\bar{3}m \rightarrow$$

→ $C \frac{4}{a} mm$ (рис. 124, а). В стандартной P -ячейке ($C \frac{4}{a} mm = P \frac{4}{n} mm$) выберем начало координат в атоме $Li(4\bar{2}m)$; симметрия позиции групп (ОН) — $4mm$. Тогда $Li - 2(a):000$, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$; $OH - 2(c):0 \frac{1}{2} z$, $\frac{1}{2} 0z$, где $z = \frac{1}{4}$ (рис. 124, б).

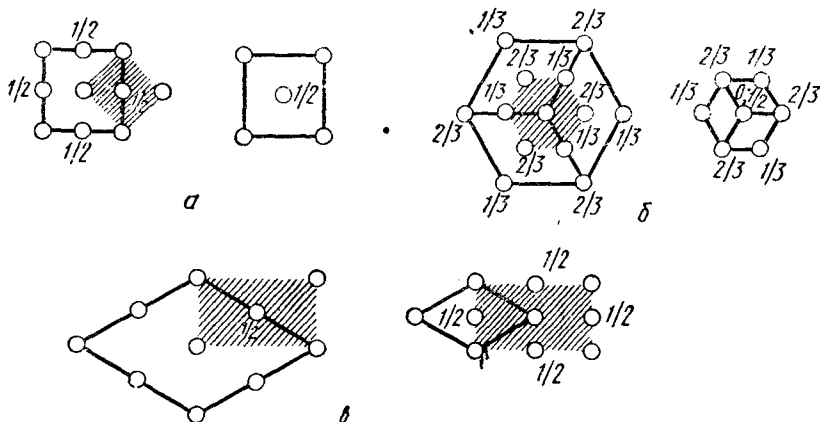


Рис. 123. К решению задачи 138

144. Размножив R -решеткой нулевой (A) слой, получим $A(0)$, $B\left(\frac{1}{3}\right)$, $C\left(\frac{2}{3}\right)$. Пусть слой на высоте $\frac{1}{9} - B$, тогда

$$A \quad B \quad - \quad B \quad C \quad - \quad C \quad A - A$$

$$0 \quad \frac{1}{9} \quad \frac{2}{9} \quad \frac{3}{9} \quad \frac{4}{9} \quad \frac{5}{9} \quad \frac{6}{9} \quad \frac{7}{9} \quad \frac{8}{9} \quad 0.$$

Третий слой (на высоте $\frac{2}{9}$) может быть либо A , либо C , что приводит к двум тождественным вариантам:

$$0 \quad \frac{1}{9} \quad \frac{2}{9} \quad \frac{1}{3} \quad \frac{4}{9} \quad \frac{5}{9} \quad \frac{2}{3} \quad \frac{7}{9} \quad \frac{8}{9} \quad 0$$

$$\begin{array}{cccccccccc} A & B & A & B & C & B & C & A & C & A \\ \text{к} & \text{г} & \text{г} & \text{к} & \text{г} & \text{г} & \text{к} & \text{г} & \text{г} & \text{к} \end{array}$$

$$\begin{array}{cccccccccc} \times & \times & \times & \times & \times & \times & \times & \times & \times & \times \end{array}$$

$$\begin{array}{cccccc} \frac{1}{6} & & \frac{1}{2} & & \frac{5}{6} & \end{array}$$

$$\begin{array}{cccccccccc} A & B & C & B & C & A & C & A & B & A \\ \text{г} & \text{к} & \text{г} & \text{г} & \text{к} & \text{г} & \text{г} & \text{к} & \text{г} & \text{к} \end{array}$$

и

Федоровская группа $R\bar{3}m$, шары занимают позиции — 3 (a) : 000 и 6 (c) : $00\bar{z} \pm \left(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3}, \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{2}{3} \right)$, $z = \frac{2}{9}$.

150. Исходя из проекции структуры сфалерита вдоль одной из 4 (рис. 125, а), получаем план структуры Ag_2HgJ_4 (рис. 125, б), по которому прочитываем понижение симметрии до тетрагональной и переход F -решетки в P -решетку при сохранении ячейки, т. е. группа $F43m$ снижается до $P42m$.

Поместив 000 в особую точку $\bar{4}$ (атом Hg), получим

Hg — 1 (a) : 000;

Ag — 2 (f) : $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$;

J — 4 (n) : $xxz, \bar{x}\bar{x}z, \bar{x}xz, x\bar{x}z$ (симметрия позиции — m),

$x = z = \frac{1}{4}$ (рис. 125, в).

152. Пусть A, B, C — три неэквивалентные (главные) оси гексагональной P -ячейки; тогда в двуслойном графите атомы на высоте 0 находятся на осях A и C , на высоте $\frac{1}{2}$ —

на осях A и B (рис. 126, а). Следовательно, в трехслойном графите атомы A и C будут на нулевой высоте, A и B — на $\frac{1}{3}$, а на высоте $\frac{2}{3}$ ока-

жутся атомы в позициях B и C (рис. 126, б). Возникает дополнительная R -трансляция; федоровская группа $R\bar{3}m$. Высота особых точек

на оси A — $\frac{1}{6} \left(\frac{2}{3} \right)$, на оси B — $0 \left(\frac{1}{2} \right)$ и на оси C — $\frac{1}{3} \left(\frac{5}{6} \right)$.

В соответствии со стандартом примем точку $00\frac{1}{6}$ за 000 (рис.

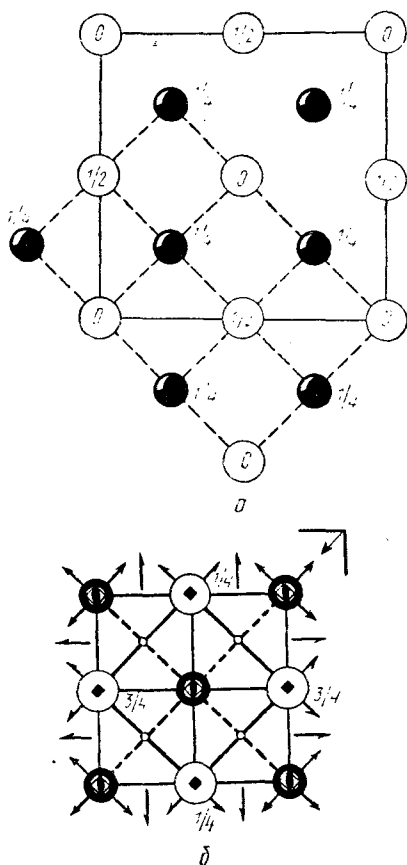


Рис. 124. К решению задачи 143

126, в), тогда $C = 6(c) : \pm 00z + \left(000, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}\right), z = \frac{1}{6}$.

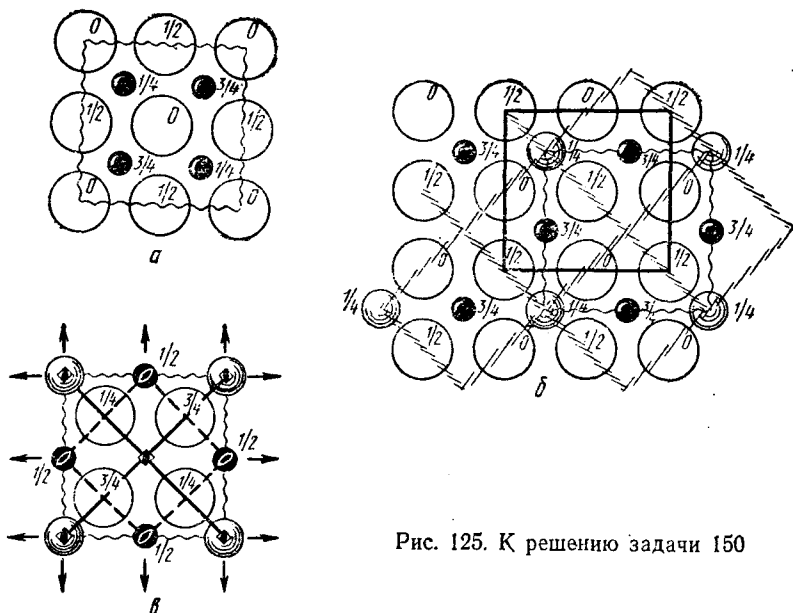


Рис. 125. К решению задачи 150

154. Построив плотнейший слой из октаэдров (рис. 127), отмечаем атомы кислорода — вершины октаэдров (на высоте $\frac{1}{4}$ и $\frac{3}{4}$) — и свинца — центры октаэдров (на высоте 0 и $\frac{1}{2}$).

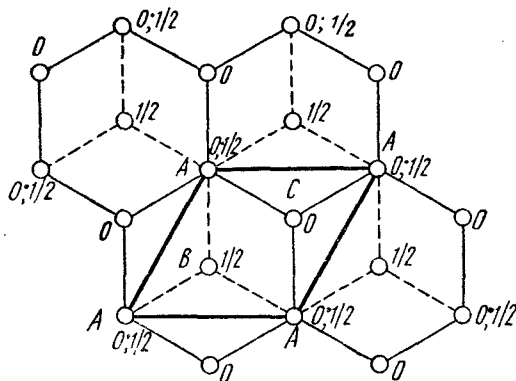
Очевидно снижение симметрии до ромбической ($a = 2h = r\sqrt{3}$, $b = 2r$, $c = 2l = r\sqrt{\frac{8}{3}}$, где h — высота грани октаэдра, r — его ребро, l — «высота» октаэдра вдоль L_3). Федоровская группа $Pnab = D_{2h}^{14}$.

Если начало выбрано по стандарту Таблиц, то

$$\text{Pb} - 4(c) : \pm \left(\frac{1}{4} y \ 0; \ \frac{1}{4}, \frac{1}{2} \pm y, \frac{1}{2} \right); \quad y = \frac{3}{8};$$

$$\text{O} - 8(d) : \pm \left(xyz; \ \frac{1}{2} \pm x, \bar{y}, z; \ \bar{x}, \frac{1}{2} \pm y, \frac{1}{2} \pm z; \right.$$

$$\left. \frac{1}{2} - x, \ \frac{1}{2} + y, \ \frac{1}{2} \pm z \right); \quad x = \frac{1}{12}, \quad y = \frac{1}{8}, \quad z = \frac{1}{4}.$$



σ

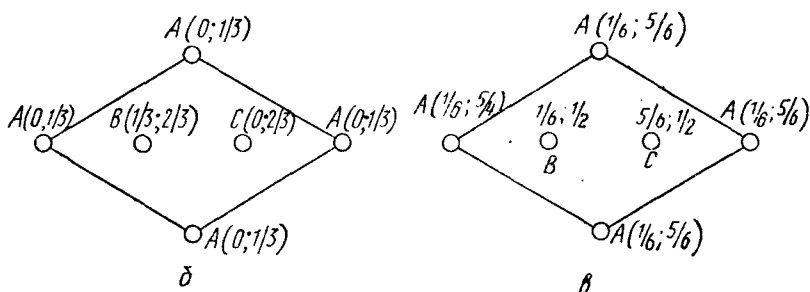


Рис. 126. К решению задачи 152

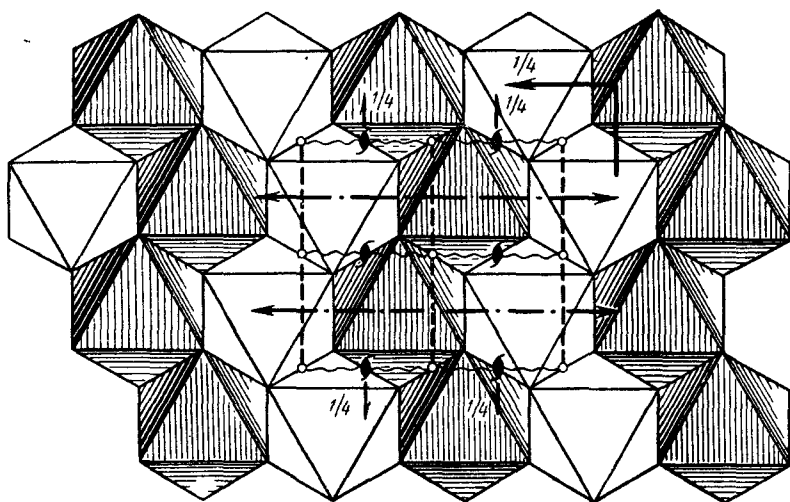


Рис. 127. К решению задачи 154

**§ 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ИЛИ ВЫЯСНЕНИЕ
НЕКОТОРЫХ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ПО ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ДАННЫМ
СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА**

156. Гексагональная плотнейшая упаковка подчинена федоровской группе $P\frac{6_3}{m}mc$. Какие положения занимают шары этой упаковки, если $Z=2$?

157*. Соединение с формулой AX кристаллизуется в федоровской группе $F\bar{4}3m$. Определить структурный тип при минимальном Z . Какой получим структурный тип при $A=X$? Определить его федоровскую группу и записать координаты атомов.

158. Кристаллы соединения с формулой AX подчинены федоровской группе $Pbca$. Найти минимальное Z . Какое положение могут занимать атомы A и X при этом Z ?

159*. Дийодбензол дает ромбические кристаллы, федоровская группа $Pbca$, $Z=4$. Какой это изомер, орто-, пара- или мета-?

160. Доказать, что в бромхлорбензоле, который кристаллизуется в федоровской группе $P\frac{2_1}{c}$ с $Z=2$, атомы хлора и брома находятся в пара-положении, располагаясь друг относительно друга статистически неупорядоченно.

161. Соединения, относящиеся к структурному типу $NaTl$, кристаллизуются по закону федоровской группы $Fd\bar{3}m$, $Z=8$. Определить позиции атомов. Какой структурный тип возникает при отождествлении атомов A и X ? Какая федоровская группа описывает симметрию этого структурного типа?

162. Кристаллы некоторого простого вещества имеют симметрию федоровской группы $Pcmm$. Какое положение могут занимать атомы при минимальном их числе в элементарной ячейке?

163. Доказать, что в молекулярном соединении AX_2 (федоровская группа $Pa\bar{3}$) при минимальном Z молекула должна быть линейной.

164. Молекула углекислоты имеет в кристаллах (федоровская группа $Pa\bar{3}$) максимально возможную симметрию. Разместить атомы углерода и кислорода.

165. Кристаллы дифенила относятся к федоровской группе $P\frac{2_1}{c}$. Исходя из того что на элементарную ячейку приходится две молекулы дифенила, а группа C_6H_5 плоская, доказать, что плоской является и вся молекула дифенила.

166. Cr_3Si дает кубические кристаллы с симметрией $Pm\bar{3}n$, $Z=2$. Определить позиции атомов хрома и кремния.

167. Соединение с формулой AX_2 образует кристаллы симметрии $Fd\bar{3}m$. Определить минимальное Z , назвать и описать структурный тип, который отвечает этому Z .

168. Хлористый бериллий, BeCl_2 дает кристаллы симметрии $Ibam$, $z=4$. Учтя, что для бериллия характерна тетраэдрическая координация, определить позиции атомов.

169. Описать и назвать структурные типы, к которым может относиться простое вещество, кристаллизующееся в федоровской группе $P\frac{6_3}{m}mc$, если известно, что атомы кристаллографически двух сортов, а число атомов в ячейке равно 4. Дать примерное значение $\frac{c}{a}$ для полученных структурных типов.

170*. Кристаллы куперита, PtS , имеют симметрию $P\frac{4_2}{m}mc$, $\frac{c}{a} = 1,76$, $Z = 2$. Определить позиции атомов Pt и S (учесть характерную для Pt^{II} координацию).

171. Определить позиции атомов углерода, азота и кислорода NH_2 в мочеvine, $\text{O}=\text{C}\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{NH}_2$ (федоровская группа $P\bar{4}2_1m$, $Z=2$).

Сохраняется ли в кристалле собственная симметрия молекул?

172*. Арсенид титана, TiAs , образует гексагональные кристаллы федоровской группы $P\frac{6_3}{m}mc$, $Z=4$; атомы мышьяка уложены по закону плотнейшей упаковки, в которой атомы титана заполняют все пустоты одного типа. Определить позиции атомов, дать описание этого структурного типа.

173. Доказать, что структура соединения с формулой AX_2 , кристаллизующегося в федоровской группе $P\bar{a}3$, не может быть строго координационной при $Z=4$.

174. Нафталин кристаллизуется в моноклинной сингонии. Федоровская группа $P\frac{2_1}{a}$, $Z=2$. Чему равен угол между плоскостями бензольных колец?

175. На основании предварительных структурных данных для дифенилнафталина (федоровская группа $Pbca$, $Z=4$) определить возможные положения фенильных групп в молекуле и их взаимную ориентацию.

176. Определить позиции атомов Ti и O в рутиле, кристаллы которого относятся к федоровской группе $P\frac{4_2}{m}nm$, $Z=2$.

177. Триазид циануровой кислоты, $[\text{NC}(\text{N}_3)]_3$, создает кристаллы симметрии $P\frac{6_3}{m}$, $Z=2$. Доказать, что молекула плоская.

178. Азид натрия, NaN_3 , кристаллизуется в федоровской группе $\bar{R}3m$, $Z=3$. Разместить в ячейке атомы натрия и группы N_3 , имеющие линейное строение.

179. Молекулы адамантана, $C_{10}H_{16}$, состоят из метиновых (CH) и метиленовых (CH₂) групп. Расположить эти группы в молекуле, если федоровская группа кристаллов адамантана $F\bar{4}3m$, а $Z=4$. Какое положение в кристалле занимают атомы углерода и водорода из метиновых и метиленовых групп?

180. Определить координацию центрального атома углерода в тетрафенилметане, $(C_6H_5)_4C$, кристаллизующемся в федоровской группе $P\bar{4}2_1c$ с числом молекул в ячейке, равным двум.

181. Сенармонтит, Sb_2O_3 , дает кристаллы симметрии $Fd\bar{3}m$, $Z=16$. Определить позиции атомов. Какое строение имеет молекула в сенармонтите? Дать рациональную химическую формулу сенармонтита.

182. Пирофосфат циркония, $Zr(P_2O_7)$, кристаллизуется в федоровской группе $Pa\bar{3}$, $Z=4$. Какие предположения о строении пирофосфатной группы позволяют сделать эти данные?

183. Кристаллы Na_2O_4 относятся к федоровской группе $Im\bar{3}$, $Z=6$. Определить число параметров атомов, необходимое для описания этого структурного типа. Какую симметрию имеет молекула? Сохраняет ли она ее в кристалле?

184. Определить число молекул в элементарной ячейке йодоформа (CHI₃), кристаллизующегося в федоровской группе $P\bar{6}_3$, если молекула сохраняет максимально возможную симметрию.

185*. HgJ_2 создает тетрагональные кристаллы, подчиненные федоровской группе $P\frac{4_2}{n}mc$, $Z=2$. Определить позиции атомов ртути и йода. Рассчитать значения $\frac{c}{a}$ и параметров атомов, при которых атомы йода образуют кубическую плотнейшую упаковку. Указать мотив заполнения пустот (каких?) этой упаковки атомами ртути.

Решение задач § 7

157. В федоровской группе $F\bar{4}3m$, как в F -симморфной группе, минимальная кратность равна четырем. Соответствующие позиции:

$$a - 000; b - \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}; c - \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \text{ и } d - \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4} + \\ + \left(000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right).$$

Сочетания $a+b=c+d$ приводят к федоровской группе $Fm\bar{3}m$ (структурный тип NaCl) и $a+c=a+d=b+c=b+d$ — к $F\bar{4}3m$ (структурный тип ZnS — сфалерита).

При отождествлении A и X симметрия повышается до $Fd\bar{3}m$ (структурный тип алмаза). Координаты атомов углерода — $000, \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} + \left(000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right)$.

159. Единственная четырехкратная позиция (позиций с меньшей кратностью нет) имеет симметрию $\bar{1}$, следовательно, молекула центросимметрична, т. е. заместители занимают пара-положение.

170. Двукратные положения $a - \left(000, 00 \frac{1}{2}\right)$,

$$b - \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right), \quad c - \left(0 \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}\right),$$

$$d - \left(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 00\right), \quad e - \left(00 \frac{\bar{1}}{4}\right) \text{ и } f - \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{\bar{1}}{4}\right)$$

определяют шесть различных сочетаний, из них $a + b = e + f$, $a + e = b + f$ и $b + e = a + f$ приводят к группе $P \frac{4}{m} mm$, а $c + d$ к $I \frac{4}{m} mm$.

Из двух сочетаний, при которых федоровская группа сохраняется ($a + c = b + c = a + d = b + d$ и $c + e = c + f = d + e = d + f$), первое отпадает, так как в этом случае координационное число обоих типов атомов равно 2, во втором — при $\frac{c}{a} \approx 1,76$ атомы позиции c (mmm) окружены по квадрату (атомы Pt^{II}), а e ($\bar{4}2m$) — по тетраэдру (атомы S).

172. Для атомов As исключены позиции, при которых атомы располагаются друг над другом (плотнейшая упаковка!), т. е.

$$4(e) : 00z, \quad 00 \frac{1}{2} \mp z \text{ и } 4(f) : \pm \left(\frac{1}{3} \frac{2}{3} z, \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2} - z\right),$$

поэтому анализу подлежат следующие сочетания двукратных позиций:

I) $a + b$, II) $a + c = a + d$ и III) $b + c = b + d$, IV) $c + d$.

где

$$a - 000, 00 \frac{1}{2}, \quad b - 00 \frac{\bar{1}}{4}, \quad c - \pm \left(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}\right)$$

и

$$d \pm \left(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{3}{4}\right):$$

Исключены сочетания I и IV (атомы снова располагаются друг над другом) и III (образуются неплотнейшие графитовые слои). Сочетание II приводит к четырехслойной плотнейшей упаковке, в которой позиции a занимают высоты 0 и $\frac{1}{2}$, $c - \frac{1}{4}$ и $\frac{3}{4}$:

$$\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline A & B & A & C \\ \hline \end{array}$$

$$a(0) \ c \left(\frac{1}{4} \right) \ a \left(\frac{1}{2} \right) \ c \left(\frac{3}{4} \right).$$

Для атомов Ti исключены позиции $a+b$, $a+d$, $c+d$ и $b+c$, так как As занимает $a+c$. Отпадают также позиции $b+d$ и 4 (e), при которых атомы оказываются только в части пустот одного типа

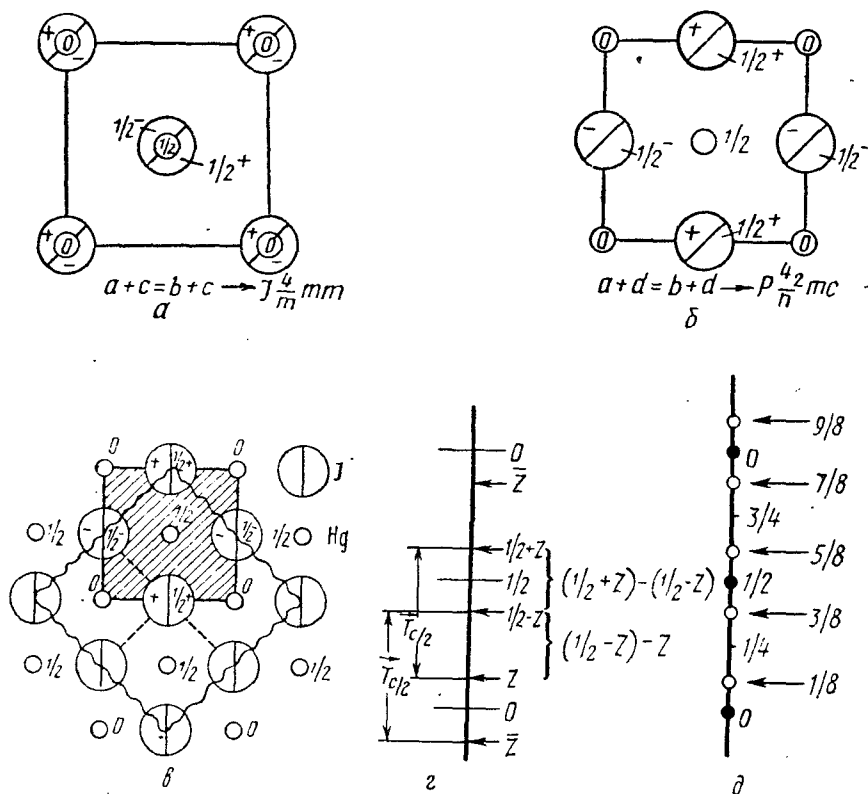


Рис. 128. К решению задачи 185: ● — высоты центров тетраэдрических пустот — атомы Hg, ○ — высоты вершин тетраэдров — атомы J; ~~~~~ — границы «гранецентрированного куба», заштрихована ячейка HgJ_2

(в тригональных в первом случае и тетраэдрических — во втором). Позиция 4 (f) располагает атомы Ti в октаэдрических пустотах (при $z = \frac{1}{8}$).

185. Анализу подлежат следующие сочетания:

$$2) \ a + c = b + c \quad \text{и} \quad 2) \ a + d = b + d,$$

где

$$2(a):000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \quad 2(b):00 \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \quad 4(c):\mp 00z, \\ \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \mp z \text{ и } 4(d):0 \frac{1}{2} z, \frac{1}{2} 0 \bar{z}, \quad 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \mp z, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} - z.$$

Первое сочетание приводит к федоровской группе $I \frac{4}{m} mm$ (рис. 128, а), второе — к заданной группе $P \frac{4_2}{n} mc$ (рис. 128, б).

Если атомы J образуют плотнейшую кубическую упаковку, то они располагаются по вершинам и центрам граней куба с ребром, равным $\frac{\sqrt{2}}{2}$ (рис. 128, в). Если принять, что z и $\frac{1}{2} + z$ — высоты вершин куба, а $\bar{z}$ и $\frac{1}{2} - z$ — высоты центров его граней, тогда $\left(\frac{1}{2} - z\right) - z = -\left(\frac{1}{2} + z\right) - \left(\frac{1}{2} - z\right)$ (рис. 128, г); при этом $z = \frac{1}{8}$.

Таким образом, шары плотнейшей упаковки (атомы J) окажутся на высоте $\frac{1}{8}(z)$, $\frac{3}{8}\left(\frac{1}{2} - z\right)$, $\frac{5}{8}\left(\frac{1}{2} + z\right)$ и $\frac{7}{8}(\bar{z})$ рис. 128, д. Атомы Hg (они расположены на высоте 0 и $\frac{1}{2}$) попадут в тетраэдрические пустоты (что подтверждает и симметрия их позиции $-\bar{4}2m$), созданные атомами J, расположенными на высоте $\frac{1}{8}$ и $\frac{1}{8}$, $\frac{3}{8}$ и $\frac{5}{8}$, $\frac{7}{8}$ и $\frac{9}{8}\left(\frac{1}{8}\right)$, причем заполнение их происходит по закону трехмерной шахматной доски. $c_{HgJ_2} = 2a_{\text{куб. упак}}$, но $a_{\text{куб. упак}} = a_{HgJ_2} \sqrt{2}$, откуда $\frac{c}{a}$ для $HgJ_2 = 2\sqrt{2}$.

§ 8. УСТАНОВЛЕНИЕ ФЕДОРОВСКОЙ ГРУППЫ ПО ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ДАННЫМ СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

186, а*. Доказать, что для соединения с формулой AX , кристаллизующегося в кубической сингонии с F -решеткой Бравэ, возможны лишь два структурных типа, если $Z=4$. Что это за структурные типы? Определить их федоровские группы.

186, б. Доказать что структурный тип перовскита — единственно возможный для соединения ABX_3 , дающего кубические кристаллы с одной «молекулой» в элементарной ячейке.

187. Описать в терминах плотнейших упаковок структурные типы AX_2 и AX_3 , имеющие F -кубическую решетку Бравэ и минимально возможное при этом число формульных единиц.

188*. К какой федоровской группе должны быть отнесены кубические кристаллы куприта, Cu_2O , если атомы кислорода окружены по правильному тетраэдру, а в ячейке — две «молекулы» Cu_2O ?

189. Перечислить минимальные данные структурного характера, необходимые для отнесения бинарного соединения AX к структурному типу CsCl , а простого вещества — к типу $\alpha\text{-Fe}$ или Cu .

190. В кристаллах хлороплатинита калия, K_2PtCl_4 , комплекс $[\text{PtCl}_4]^-$ сохраняет свою собственную симметрию. Определить федоровскую группу, если $Z=1$. Учесть характерную для двухвалентной платины координацию.

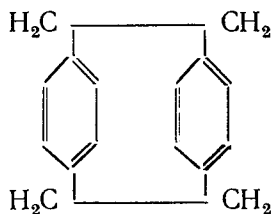
191*. В кристаллах хлороплатината калия, K_2PtCl_6 , комплексный ион полностью сохраняет свою собственную симметрию. Определить федоровскую группу, если $Z=4$. Какие позиции занимают атомы Pt , Cl и K ? Учесть характерную для Pt^{IV} координацию.

192. Перечислить возможные федоровские группы для кристаллов мочевины, $\text{O}=\text{C}\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$, молекулы которой сохраняют в кри-

сталле собственную симметрию. Сингония тетрагональная, $Z=2$.

193. Молекулы некоторого органического соединения сохраняют в кристалле свою собственную симметрию (mmm). К какой из возможных федоровских групп ($1\frac{4}{m}m$, $1\bar{4}2m$, $1\bar{4}m2$, 1422 , $14mm$) относится это соединение? Определить Z .

194. В тетрагональных кристаллах ди- n -ксилилена



молекулы сохраняют свою собственную симметрию (бензольные кольца лежат в одной плоскости, положение атомов водорода в расчет не принимать). Перечислить возможные федоровские группы, зная, что $Z=2$.

195*. Для кристаллов SO_2 , имеющих молекулярное строение, рентгеновское исследование предлагает две федоровские группы, Aba2 и Cmca . Число молекул в ячейке равно 4. Исходя из вероятной конфигурации молекул SO_2 , определить истинную федоровскую группу. Разместить атомы S и O по позициям этой группы.

196*. Дифракционные методы исследования приводят для кристаллов черного фосфора к двум возможным федоровским группам — Aba2 и Cmca , $Z=8$. Определить симметрию этих кристаллов и найти позиции атомов.

197. Для некоторого простого вещества дифракционная картина приводит к двум возможным федоровским группам, $Pbam$ и $Pba2$. Определить истинную группу, если в ячейке 4 атома.

198. К какой из четырех возможных федоровских групп, $I222$, $I2_12_12_1$, $Immm$ и $Imm2$ относятся кристаллы простого вещества, если в ячейке 2 атома.

199. Какая из двух групп ($P \frac{4_2}{m} mc$ или $P\bar{4}2c$) описывает симметрию PdO при $Z=2$? Приняв во внимание окружение палладия по квадрату, разместить в этой группе атомы того и другого сорта.

200*. Дисульфид платины, PtS_2 , создаст кристаллы, относящиеся к одной из двух неразличимых федоровских групп — $P\bar{3}m1$ и $P\bar{3}1m$. Определить истинную федоровскую группу и дать описание структуры в полиэдрах, если $Z=1$, а $c/a \approx 1,6$.

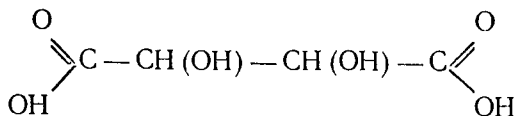
201. Выбрать истинную федоровскую группу для $TiAl_3$ (возможные группы: $I \frac{4}{m} mm$, $I\bar{4}m\bar{2}$, $I\bar{4}2m$, $I4mm$ и $I422$), исходя из величины Z , равной четырем.

202. Установить, к какой из трех федоровских групп ($F\bar{4}3m$, $F432$ и $Fm\bar{3}m$) должны быть отнесены кристаллы Be_5Au , если $Z=4$.

203. Кристаллы цинкита, ZnO , на основании дифракционной картины можно отнести к трем неразличимым группам ($P \frac{6_3}{m} mc$, $P6_3mc$ и $P\bar{6}2c$). Остановиться на одной из них, приняв во внимание характерную для цинка координацию, а также величину Z , равную двум.

204. Соединение с формулой AX дает дифракционную картину, удовлетворяющую трем федоровским группам ($P \frac{6_3}{m} mc$, $P6_3mc$ и $P\bar{6}2c$). Какая из этих групп допускает при $Z=2$ три варианта структуры? Два из них отвечают важнейшим структурным типам. Каким именно? Какому известному структурному типу будет соответствовать третий вариант, если отождествить атомы A и X ? Дать для всех структурных типов примерное значение $\frac{c}{a}$.

205. Оптически активная винная кислота



по рентгеновским данным может быть отнесена к двум федоровским группам ($P2_1$ и $P \frac{2_1}{m}$), $Z=2$. Какая из этих групп описывает симметрию винной кислоты?

206. К какой из трех федоровских групп ($R\bar{3}2$, $R\bar{3}m$, $R3m$) надо отнести кристаллы турмалина, обладающего пьезоэлектрическими свойствами?

207. К какой из трех федоровских групп ($I2$, $I\frac{2}{m}$, Im) относятся пьезоэлектрические кристаллы дигидрохлорида диметилбензина, $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) - (\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, если $Z=2$, а ячейка имеет следующие параметры: $a=4,948 \text{ \AA}$, $b=6,180 \text{ \AA}$, $c=23,35 \text{ \AA}$, $\beta=91^\circ 20'$.

208. В молекуле уротропина, $\text{N}_4(\text{CH}_2)_6$, атомы азота располагаются по вершинам правильного тетраэдра, из центра которого к серединам ребер идут связи к атомам углерода. Рентгеновская группа уротропина включает $Im\bar{3}m$, $I\bar{4}3m$ и $I432$. Определить его федоровскую группу и разместить атомы углерода, азота и водорода в ячейке, если число молекул в ней равно двум.

209. Для кристаллов AgAlS_2 рентгеновское исследование приводит к группам $I4_1md$ и $I\bar{4}2d$, $Z=4$. Определить федоровскую группу и позиции атомов. Определить значения $\frac{c}{a}$ и параметров атомов, при которых AgAlS_2 можно считать сверхструктурой к сфалериту.

210. Федоровская группа кристаллов CuAl_2 по дифракционной картине — $I\frac{4}{m}cm$, $I\bar{4}c2$ или $I4cm$. Определить истинную федоровскую группу и позиции, занимаемые атомами, если известно, что томсоновские кубы полностью сохраняют в кристалле свою собственную симметрию, а число формульных единиц в элементарной ячейке равно четырем. Дать описание этого структурного типа.

Решение задач § 8

185. Кратность положения A и X равна четырем, что при F -решетке возможно только для симморфных групп (в расчёте на P -ячейку кратность равна 1), причем лишь для положений с максимальной величиной симметрии. Для групп $F23$ и $F\bar{4}3m$ это положения — $4a$, $4b$, $4c$ и $4d$, для групп $Fm\bar{3}$, $F432$ и $Fm3m$ — $4a$ и $4b$, где

$$4a: (000), 4b: \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right), 4c: \left(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}\right) \text{ и}$$

$$4d: \left(\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}\right) + \left[000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \subset\right].$$

Возможны следующие сочетания:

$$I \ A(a) \text{ и } X(b) = A(c) \text{ и } X(d);$$

$$II \ A(a) \text{ и } X(c) = A(a) \text{ и } X(d) = A(b) \text{ и } X(c) = A(b) \text{ и } X(d).$$

Первое сочетание отвечает структурному типу NaCl , федоровская группа — $Fm\bar{3}m$. Второе сочетание — ZnS (сфалерит), федоровская группа — $F\bar{4}3m$.

188. Комплекс $\bar{4}3m$ (симметрия тетраэдра) может быть лишь в симморфных группах класса $\bar{4}3m$ и тех голоэдрических группах, где плоскость 3-й позиции — зеркальная. Такой комплекс будет двукратным в I -группе класса $\bar{4}3m \left(\frac{24}{24} \times 2 \right)$ и P -группах класса $m\bar{3}m \left(\frac{48}{24} \right)$.

Группа $I\bar{4}3m$ отпадает, так как в ней нет четырехкратной или двух-двукратных позиций для атомов Cu , отпадает и $Pm\bar{3}m$, в которой комплекс $\bar{4}3m$ перекрывается комплексом $m\bar{3}m$.

Таким образом, федоровская группа — $Pn\bar{3}m$

$$\text{O} - 2(a) : 000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \text{ и } \text{Cu} - 4(b) : \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}, \\ \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4} \text{ или } 4(c) = -4(b).$$

191. Комплекс $m\bar{3}m$ есть только в симморфных группах кубической голоэдрики, причем его кратность равна четырем лишь при гранецентрированной решетке. Таким образом, федоровская группа — $Fm\bar{3}m$.

$$\text{Pt} - 4(a) : 000 \text{ или } 4(b) : \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2},$$

$$\text{K} - 8(c) : \pm \left(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \right),$$

$$\text{Cl} - 24(l) : \pm (x00\bar{0}) + \left(000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\bar{0} \right).$$

Действительно, восьмикратная позиция $8c$ — единственная, а из двух 24-кратных [$d-mmm$ и $e-4mm$] для «создания» комплекса симметрии $m\bar{3}m$ годится лишь вторая.

195. Молекула должна иметь угольковое строение (p -электроны), а четырехкратные позиции в группе $Cmca$ имеют симметрию $\frac{2}{m}$. Поэтому истинная федоровская группа — $Aba2$ (симметрия четырехкратной позиции — 2).

196. В группе $Aba2$ к $Z=8$ приводят либо две моновариантные позиции 4 (a), либо одна общая 8 (b). Однако в первом случае придем к федоровской группе $Fmm2$, а во втором к $Abam=Cmca$ (позиция 8 (f) с симметрией m).

В группе $Cmca$ число формульных единиц, равное 8, создают либо 4 (a) + 4 (b), либо одна из четырех восьмикратных позиций ($8c, 8d, 8e, 8f$).

Однако

$$(4a + 4b) \rightarrow \left[\left(000, \frac{1}{2} 00, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right) + \left(000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right) = \right. \\ \left. = \left(000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right) + \left(000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right) \right] \text{ дадут } Fmmm:$$

$$8(c): \frac{1}{4} \frac{1}{4} 0, \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2} + \left(000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right) \rightarrow Pmmm,$$

$$8(d): x 00, x \frac{1}{2} \frac{1}{2} + \left(000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right) \rightarrow Fmmm,$$

$$8(e): \mp \left(\frac{1}{4} y \frac{1}{4}, \frac{3}{4} y \frac{1}{4} \right) + \left(000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right) \rightarrow Pmcm = Pmma.$$

Лишь

$$8(f): \mp \left(0 yz, \frac{1}{2} y \frac{1}{2} - z \right) + \left(000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right)$$

отвечает симметрии $Cmca$.

200. Группа $P\bar{3}1m$ исключена, так как сочетание любой однократной позиции — $a(000)$ и $b\left(00 \frac{1}{2}\right)$ — с одной из двукратных

$$c = \mp \left(\frac{1}{3} \frac{2}{3} 0 \right), d = \mp \left(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2} \right)$$

и $e = (00 \frac{1}{2})$ — приводит к федоровской группе

$$P \frac{6}{m} mm (a + c = b + d, a + d = b + c \text{ и } a + e = b + e).$$

В группе $P\bar{3}m1$ две однократные позиции — $a(000)$ и $b\left(00 \frac{1}{2}\right)$ — и две двукратные — $c(00 \frac{1}{2})$ и $d \mp \left(\frac{1}{3} \frac{2}{3} z\right)$. Сочетание $a + c = b + c$ даст $P \frac{6}{m} mm$, тогда как $a + d = b + d$ приведет к $P\bar{3}m1$; при $Z = \frac{1}{4}$ структурный тип $CdJ_2 - Mg(OH)_2$.

§ 9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО МОТИВА ПО СТРУКТУРНЫМ ДАННЫМ. ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ, ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ ВЫВОДЫ О ПРИРОДЕ СОЕДИНЕНИЯ И ЕГО СВОЙСТВАХ

211. В кристаллах куперита, PtS (федоровская группа $D_{4h}^9 = P \frac{4_2}{m} mc$, $a = 3,47 \text{ \AA}$, $c = 6,10 \text{ \AA}$), атомы одного типа занимают позиции $2(c): 0 \frac{1}{2} 0$, другого — $2(e): 00 \frac{1}{4}$.

Выяснив координацию, решить, какая из двух позиций принадлежит атомам Pt .

212. Из двух соединений с формулой MeO_2 одно дает кристаллы федоровской группы $Fm\bar{3}m$

$$\left[\text{Me} - 4(a) : 000, \text{O} - 8(c) : \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \right],$$

другое — $Ra\bar{3}[\text{Me} - 4(a) : 000, \text{O} - 8(c) : xxx]$, где $x \approx 0,4$. Какое из этих соединений, судя по структуре, следует считать окислом, а какое — перекисью?

213. В некотором простом веществе (федоровская группа — $R\bar{3}m$, $a = 2,46 \text{ \AA}$, $c = 6,70 \text{ \AA}$) атомы располагаются по двум позициям — $00\frac{1}{4}$ и $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{4}$. Определив координацию и геометрический характер структуры, назвать это вещество.

214. Ртуть кристаллизуется при $t = -46^\circ\text{C}$. В федоровской группе $R\bar{3}m$ атомы занимают позицию — 000. Определить форму 1-й и 2-й координационных сфер атома Hg, если $a = 2,999 \text{ \AA}$, $\alpha = 70^\circ 32'$. Чему равно кратчайшее расстояние Hg—Hg и расстояние следующее по величине?

215*. Для кристаллов соединения A_3B определена федоровская группа $Pm\bar{3}m$, в которой атомы B занимают положение 000, $A - \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$. Определив координационные числа и координационные многогранники атомов A и B , сделать вывод о типе химической связи. Какой получим структурный тип при отождествлении атомов A и B ?

216. Кристаллы некоторого соединения с формулой AX подчинены федоровской группе $P\bar{6}_3/mc$ ($a = 3,60 \text{ \AA}$, $c = 5,80 \text{ \AA}$), в которой атомы A занимают позицию — 000, $X - \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{4}$. Выяснить, какие атомы (A или X) образуют плотнейшую упаковку и какую именно? Какие пустоты заселяют атомы другого сорта? Назвать структурный тип.

217. Пирит кристаллизуется в кубической сингонии ($a = 5,40 \text{ \AA}$). В федоровской группе $Ra\bar{3}$ атомы Fe занимают позицию (000), S — (xxx), где $x = 0,386$. Определить ближайшее расстояние S—S. Какой получим структурный тип при $x = \frac{1}{2} = 0,386$? Каков геометрический характер этого структурного типа? Изменится ли федоровская группа при $x = \frac{1}{4}$? Назвать структурный тип.

218. Низкотемпературная модификация цианида натрия, NaCN , образует ромбические кристаллы ($a = 3,74 \text{ \AA}$, $b = 4,71 \text{ \AA}$, $c = 5,61 \text{ \AA}$), федоровская группа $C_{2v}^{20} = Im\bar{2}m$. Атомы Na занимают

положение $0y0$, С и N — по эквивалентному положению $0y\frac{1}{2}$, где $y_C=0,111$ и $y_N=-0,111$, если $y_{Na}=0$. Сопоставить эту модификацию с высокотемпературной, имеющей структуру типа NaCl ($a=5,83$). Чем можно в данном случае объяснить полиморфное превращение? —

219. Кристаллы некоторого соединения AX_2 характеризуются федоровской группой $P\bar{3}m1$, в которой атомы одного типа занимают позицию 000 , другого — $\frac{1}{3} \frac{2}{3} z$, где $z = \frac{1}{4}$. Определить при $a=4,24 \text{ \AA}$ и $c=6,84 \text{ \AA}$ плотнейшую упаковку и мотив заполнения пустот. Сопоставить полученные результаты с результатами задачи 216. Назвать структурный тип.

220. Кристаллы перекиси водорода подчиняются федоровской группе $D_4^4=P4_21_2$, $a=4,06 \text{ \AA}$, $c=8,00 \text{ \AA}$. $O-8(b):xyz$, где $x=0,071$, $y=0,172$, $z=0,217$. Рассчитав кратчайшее расстояние $O-O$, определить тип химической связи. Записать координаты атомов водорода.

221. Соединение AX_2 относится к тетрагональной сингонии ($a=4,66 \text{ \AA}$, $c=3,08 \text{ \AA}$). В федоровской группе $P\frac{4_2}{m}nm$ атомы A занимают положение 000 , атомы X — $xx0$, где $x=0,31$. Определить координационное число, выяснить геометрический характер структуры. Как он будет меняться с увеличением x и с уменьшением его?

222. Для одной из модификаций CdJ_2 установлена федоровская группа $P\bar{3}m1$ ($a=4,24 \text{ \AA}$, $c=20,50 \text{ \AA}$), в которой атомы Cd занимают позиции 000 и $\frac{1}{3} \frac{2}{3} z$, где $z = \frac{1}{3}$; J — три эквивалентные позиции $00z$, где $z' = \frac{1}{4}$, $z'' = \frac{1}{12}$, $z''' = \frac{5}{12}$. Определить тип плотнейшей упаковки, создаваемой атомами йода, и мотив заселения пустот (каких?) атомами кадмия.

223. Выделить анионные полиэдры в структуре $BaNiO_3$ (федоровская группа $P\frac{6_3}{m}mc$, $a=5,580$, $c=4,832$; $Ba-\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{4}$, $Ni-000$, $O-x \ 2x \ \frac{1}{4}$, где $x = \frac{1}{6}$). Сопоставить этот структурный тип со структурным типом перовскита (федоровская группа $Pm\bar{3}m$; $Ti-000$, $Ca-\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $O-\frac{1}{2} 00$).

224. Для $CoTe_2$ известны две модификации. Для кристаллов ромбической модификации федоровская группа $Pnnm$, $a=5,306 \text{ \AA}$, $b=6,298 \text{ \AA}$, $c=3,882 \text{ \AA}$; $Co-2(a):000$, $Te-4(g):xy0$, где $x=0,22$, $y=0,36$. Для гексагональной — федоровская группа $P\bar{3}m1$,

$a=3,784 \text{ \AA}$, $c=5,403$. Co—1 (a) : 000; Te—2 (d) : $\frac{1}{3} \frac{2}{3} z$,

где $z=0,25$. Доказать, что в этих соединениях кобальт проявляет разную валентность. Чему она равна в каждом случае?

225. Для одной из модификаций SiO_2 установлены следующие структурные данные: федоровская группа $Icma = D_{2h}^{26}$, $a=4,72$, $b=5,16$, $c=8,36 \text{ \AA}$. Позиции атомов: Si—4 (a) : $0 \frac{1}{4} 0$,

O—4 (j) : $xy0$, $x=0,209$, $y=0,110$. Выяснив координацию атомов кремния и геометрический характер структуры, объяснить, почему эта модификация SiO_2 неустойчива. Указание: проекция, отвечающая стандартной установке, наиболее выгодна.

226*. Для кристаллов некоторого простого вещества установлена ромбическая сингония ($a=6,29 \text{ \AA}$, $b=4,50 \text{ \AA}$, $c=8,21 \text{ \AA}$). В федоровской группе $Cmca$ атомы занимают позицию 8 (f) : $0yz$, где $y=0,130$, $z=0,100$. Определить координационное число и геометрический характер структуры. Пользуясь кристаллохимическими соображениями и сопоставив вычисленные расстояния с суммой кристаллохимических радиусов, решить, что это за вещество.

227. Для некоторого галогенида с формулой ACl_2 установлены следующие данные: федоровская группа $Pnnm$, $a=3,81 \text{ \AA}$, $b=11,0 \text{ \AA}$, $c=3,34 \text{ \AA}$. Атомы A находятся в позиции 2 (b) : $00 \frac{1}{2}$ атомы Cl—4 (g) : $xy0$, где $x=0,173$, $y=0,132$. Определить координацию атомов A и геометрический характер структуры. Пользуясь кристаллохимическими соображениями и проанализировав необходимые расстояния, идентифицировать этот галогенид.

228. Кристаллы CsAuCl_3 подчинены федоровской группе $I \frac{4}{m} m$,

$a=7,49 \text{ \AA}$, $c=10,87 \text{ \AA}$. Атомы занимают следующие позиции: Au_I—2 (a) : 000, Au_{II}—2 (b) : $00 \frac{1}{2}$, Cs—4 (d) : $0 \frac{1}{2} \frac{1}{4}$, Cl_I—4 (e) : $00z$, где $z=0,288$ и Cl_{II}—8 (h) : $xx0$, где $x=0,228$. Определить координацию атомов Au, написать рациональную формулу для этого соединения и установить валентность золота.

229. Для кристаллов сернистого ангидрида, SO_2 , определена федоровская группа $C_{2v}^{17} = Aba2$ и следующие параметры: $a=6,07 \text{ \AA}$, $b=5,94 \text{ \AA}$, $c=6,14 \text{ \AA}$. S—4 (a) : $00z$ и O—8 (b) : xyz ; $x_0=0,140$, $y_0=0,150$, $z_0=0,118$, если $z_S=0$. Вычислив необходимые межатомные и угловые расстояния, построить модель молекулы. Сравнить с моделью, построенной по теоретическим данным.

230*. Одна из модификаций TaS_2 создает гексагональные кристаллы, федоровская группа $R\bar{3}m$, $\frac{c}{a} \approx 5$. Атомы Ta занимают позицию 000, S— $00z$, где $z = \frac{1}{4}$. Описав структуру в полиэдрах, провести плоскость спайности.

231*. Кристаллы сульфида галлия подчинены федоровской группе $P\frac{6_3}{m}mc$, $a=3,58 \text{ \AA}$, $c=15,47 \text{ \AA}$. Атомы Ga и S занимают по эквивалентной позиции $4(f): \frac{1}{3} \frac{2}{3} z$; $z_{Ga}=0,17$, $z_S=0,60$. Рассчитав необходимые расстояния, определить валентность галлия.

232. Кристаллы топаза, $Al_2[SiO_4](F, OH)_2$, подчинены федоровской группе $D_{2h}^{16} = Pbnm$, $a=4,64 \text{ \AA}$, $b=8,78 \text{ \AA}$, $c=8,33 \text{ \AA}$.

Атомы занимают следующие позиции:

		x	y	z
Si	$4(c):xy \frac{1}{4}$	0,42	$0,0\overline{6}$	—
Al	$8(d):xyz$	$0,1\overline{0}$	0,13	0,08
O	$2 \times 4(c):xy \frac{1}{4}$	{	$0,2\overline{8}$	0,01
			$0,0\overline{8}$	0,25
O	$2 \times 8(d):xyz$	{	$0,2\overline{2}$	$0,0\overline{1}$
			$0,4\overline{2}$	0,25

Используя 2-е правило Полинга, определить положения атомов O и F(OH). Какую плотнейшую упаковку образуют анионы? Указание: для ответа на последний вопрос наиболее выразительна проекция ac .

233. Доказать, что калаверит, $AuTe_2$, считают молекулярным соединением ошибочно. Федоровская группа $C\frac{2}{m}$, $a=7,19 \text{ \AA}$, $b=4,40 \text{ \AA}$, $c=5,07 \text{ \AA}$, $\beta=90^\circ 31'$; $Au-2(a):000$, $Te-4(i):x0z$, $x=0,689$, $z=0,289$.

234. Кристаллы скуттерудита, $CoAs_3$, имеют симметрию федоровской группы $Im\overline{3}$, $a=8,189 \text{ \AA}$. $Co-\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$. $As-0yz$, где $y=0,35$, $z=0,15$. Какие группировки образуют атомы As? Написать правильную структурную формулу этого минерала. Какую валентность проявляет в данном случае кобальт?

235. Для селенида таллия установлена федоровская группа $I\frac{4}{m}cm$, в которой позиции атомов следующие: $Tl_I-00\frac{1}{4}$, $Tl_{II}-0\frac{1}{2} \frac{1}{4}$ и $Se-x, \frac{1}{2}+x, 0$, где $x=0,179$. Выделив координационные полиэдры, написать рациональную формулу селенида таллия. Какую валентность проявляет в данном случае таллий?

236. Выяснив по структурным данным (задача 111) мотив расположения карбонатных групп в арагоните, определить его оптический знак.

237. Определить мотив расположения азидных групп в кристаллах KN_3 и NaN_3 .

KN_3 — федоровская группа $I \frac{4}{m} cm = D_{4h}^{18}$, $a = 6,094 \text{ \AA}$, $c = 7,058 \text{ \AA}$,

$$\text{K} - 4(a) : 00 \frac{1}{4}, \text{N}_I - 4(d) : 0 \frac{1}{2} 0, \text{N}_{II} - 8(h) : x, \frac{1}{2} + x, 0,$$

где $x = 0,133$.

NaN_3 — федоровская группа $R\bar{3}m = D_{3d}^5$, $a = 5,488 \text{ \AA}$, $\alpha = 38^\circ 43'$.
 $\text{Na} - 1(a) : 000$, $\text{N}_I - 1(b) : \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $\text{N}_{II} - 2(c) : xxx$, где $x = 0,425$.

Определить в каждом случае оптический знак.

238. Для кристаллов киновари установлена федоровская группа $P3_121$, $a = 4,14 \text{ \AA}$, $c = 9,49 \text{ \AA}$.

$$\text{Hg} - 2(a) : x0 \frac{1}{3}, \text{S} - 2(b) : x0 \frac{5}{6}. x_{\text{Hg}} = 0,28, x_{\text{S}} = 0,48.$$

Определив координационное число, выяснить геометрический характер структуры. Исходя из этих данных установить оптический знак кристаллов киновари. Будет ли киноварь сохранять оптическую активность в расплаве?

239. Для кристаллов гипса, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, определены следующие данные: федоровская группа $C_{2h}^6 \left(C \frac{2}{c} \right)$,

$$a = 10,47 \text{ \AA}, b = 15,15 \text{ \AA}, c = 6,15 \text{ \AA}, \beta = 151^\circ 33'.$$

Позиции атомов:

	x	y	z
$\text{Ca} - 4(e) : 0y \frac{1}{4}$	—	0,420	—
$\text{S} - 4(e)$	—	0,917	—
$\text{O}_I - 8(f) : xyz$	0,033	0,140	—0,18
$\text{O}_{II} - 8(f)$	0,241	0,026	0,066
$\text{O}(\text{H}_2\text{O}) - 8(f)$	0,128	0,314	0,165

Определив координацию атомов кислорода из молекул воды, провести водородные связи. Установить по структурным данным плоскость спайности. Указание: воспользоваться проекцией вдоль оси Z ($ba \sin \beta$).

240. Какое из двух соединений с формулой MeWO_4 следует считать истинным вольфрамом? Как назвать другое соединение?

I. Федоровская группа — $P \frac{2}{c} (C_{2h}^4)$,

$$a = 4,60 \text{ \AA}, b = 5,66 \text{ \AA}, c = 4,91 \text{ \AA}, \beta = 90^\circ 5'.$$

$$Me - 2(f) : \frac{1}{2} y \frac{1}{4}; W - 2(e) : 0 y \frac{1}{4}; O_I \text{ и } O_{II} - 4(g) : xyz;$$

$$y_{Me} = 0,653; x_{O_I} = 0,22; y_{O_I} = 0,11; z_{O_I} = 0,96;$$

$$y_W = 0,180; x_{O_{II}} = 0,26; y_{O_{II}} = 0,38; z_{O_{II}} = 0,39.$$

II. Федоровская группа $I \frac{4_1}{a} (C_{4h})$,

$$a = 5,24 \text{ \AA}, c = 11,38 \text{ \AA}.$$

$$Me - 4(b) : 00 \frac{1}{2}, W - 4(a) : 000, 0 - 16(f) : xyz;$$

$$x = 0,11, y = 0,25, z = 0,32.$$

Для структуры первого соединения целесообразно построить проекцию вдоль оси x ($bc \sin \beta$).

241. Кристаллы реальгара подчинены федоровской группе

$$C_{2h}^5 = P \frac{2_1}{n}, a = 9,27 \text{ \AA}, b = 13,50 \text{ \AA}, c = 6,56 \text{ \AA}, \beta = 106^\circ 37'.$$

Атомы As и S занимают по четыре общие позиции:

	As I	As II	As III	As IV	S I	S II	S III	S IV
x	0,118	0,425	0,318	0,038	0,346	0,213	0,245	0,115
y	0,024	0,140	0,127	0,161	0,008	0,024	0,225	0,215
z	0,241	0,142	0,181	0,290	0,295	0,120	0,363	0,048

Определив геометрический характер структуры, сделать вывод о типах химической связи. Применить к структуре реальгара правило Юма—Розери. Указание: использовать проекцию вдоль оси Z ($ba \sin \beta$).

Решение задач § 9

215. Атом B (вершина ячейки) окружен двенадцатью атомами A на расстоянии $\frac{a\sqrt{2}}{2}$. Эти 12 атомов, расположенных на уровнях $\frac{1}{2}$, 0 , $\frac{1}{2}$ (структуру рассматриваем вдоль оси 4-го порядка), образуют кубоктаэдр. В кубоктаэдре вокруг атома A — четыре атома B на том же уровне и восемь атомов A (четыре атома выше центрального на $\frac{1}{2}$ и четыре ниже на $\frac{1}{2}$). Высокие координационные числа и контакты между одноименными атомами определяют металлическую связь.

226. По проекции (например, вдоль оси Z или X — рис. 129) убеждаемся в существовании двухатомных молекул. Действительно, ближайшее расстояние (1—2) равно $2,02\text{Å}$ ($\sqrt{(2yb)^2 + (2zc)^2}$),

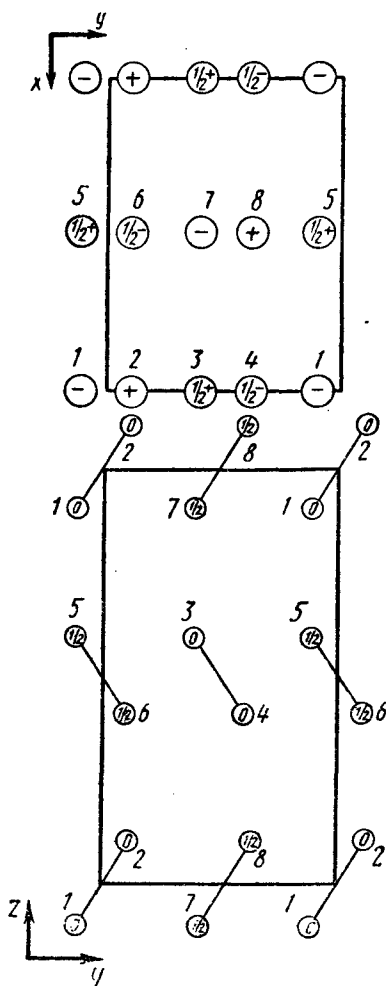


Рис. 129. К решению задачи 226

а следующее по отдаленности (2—4) равно $3,36\text{Å}$ ($\sqrt{\left(\frac{1}{2}b\right)^2 + \left(\frac{1}{2} - 2y\right)^2 c^2}$). Двухатомные молекулы могут образовать либо атомы элементов $VIIb$ подгруппы (ординарная связь), либо VIb (двойная связь), либо Vb (тройная связь). Сопоставление ближайшего расстояния с суммой ковалентных радиусов

для возможных элементов позволяет идентифицировать хлор (2,02 Å против 2,00 Å), что подтверждается и суммой молекулярных радиусов 3,36 Å против 3,56 Å).

230. Построив проекцию вдоль оси Z, убеждаемся, что атомы Ta на высоте 0 (A) окружены тремя атомами S на высоте $\frac{1}{12} = \frac{11}{12}$ (C)

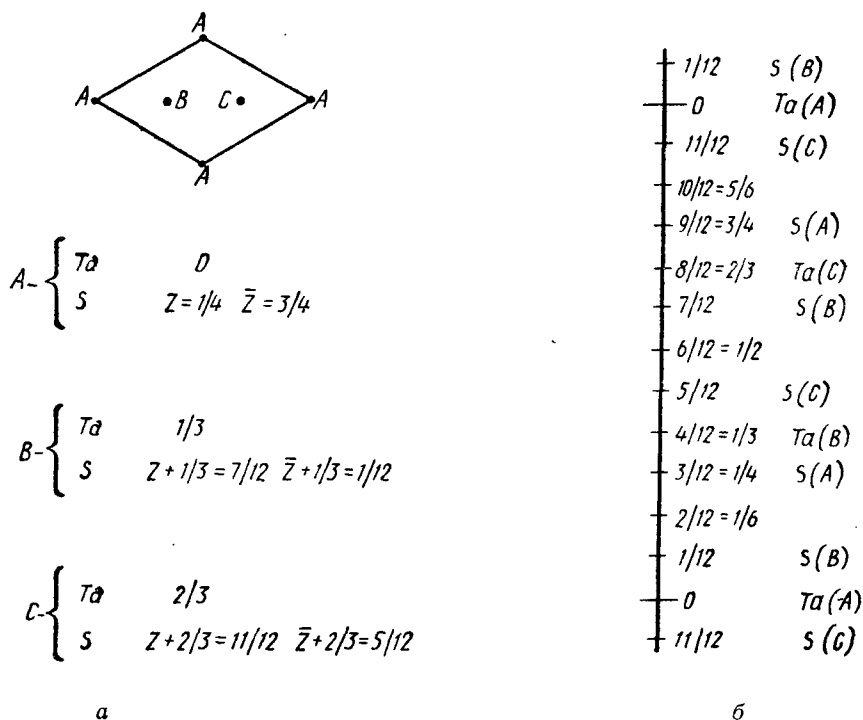


Рис. 130. К решению задачи 230

и тремя атомами S на высоте $\frac{1}{12}$ (B). Таким же образом атомы Ta на высоте $\frac{1}{3} = \frac{4}{12}$ (B) — атомами S на $\frac{1}{4} = \frac{3}{12}$ (A) и $\frac{5}{12}$ (C), атомы Ta на $\frac{2}{3} = \frac{8}{12}$ (C) атомами S на $\frac{7}{12}$ (B) и $\frac{3}{4} = \frac{9}{12}$ (A) (рис. 130, а). В шестивершиннике вокруг атома Ta расстояние между атомами S одного уровня (a) и разных уровней $\left(\sqrt{\frac{a^2}{3} + \left(\frac{2}{12} c \right)^2} \right)$ почти равны, так как $\frac{c}{a} \approx 5$. Действительно, подставив $c = 5a$, получим $\sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{25}{36} a^2} = a \sqrt{\frac{37}{36}} \approx a$, следовательно, этот многогранник — октаэдр. Слой октаэдров, заполненных

атомами Ta (на высоте $0, \frac{1}{3}$ и $\frac{2}{3}$), чередуется со слоем пустых октаэдров (на $\frac{1}{6}, \frac{1}{2}$ и $\frac{5}{6}$), причем атомы расположены по закону кубической упаковки (рис. 130, б). Позиция плоскости спайности очевидна.

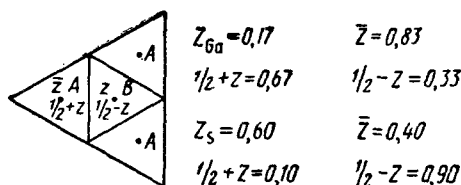


Рис. 131. К решению задачи 231

231. Из проекции вдоль оси Z (рис. 131) определяем, что в координационный тетраэдр вокруг атома Ga входит один атом Ga и три атома S. Ближайшими для атома Ga (высота: $z = 0,17$) будут атомы Ga на той же оси B (высота: $\frac{1}{2} - z = 0,33$) и атомы S на осях A (высота: $\frac{1}{2} + z = 0,10$).

$$d_{\text{Ga-Ga}} = (0,33 - 0,17) c = 0,16 \times 15,47 \text{ \AA} = 2,47 \text{ \AA},$$

$$d_{\text{Ga-S}} = \sqrt{\left(\frac{a}{\sqrt{3}}\right)^2 + (0,17 - 0,10)^2 c^2} =$$

$$= \sqrt{\frac{3,58^2}{3} + (0,07 \times 15,47)^2} = 2,33 \text{ \AA}.$$

Формула Ga_2S_2 . Галлий трехвалентен, так как одну из своих валентностей он использует для связи Ga—Ga.

СОВРЕМЕННЫЕ СПОСОБЫ ОБОЗНАЧЕНИЯ ТОЧЕЧНЫХ ГРУПП СИММЕТРИИ

Обозначения Шенфлиса

Группы с единственной осью симметрии (циклические группы) обозначают буквой C с цифровым индексом, показывающим порядок оси¹ ($C_3=L_3$); буква i в индексе указывает на инверсионную ось. Для циклических групп 2-го рода (с единственной сложной осью — зеркальной или инверсионной) принято и другое обозначение — S ; так, вместо C_{4i} можно записать S_4 вместо C_{3i} и C_4-S_6 и S_2 соответственно.

Группы с побочными осями (осями 2-го порядка, перпендикулярными главной оси) обозначают буквой D с цифровым индексом, показывающим порядок главной поворотной оси и число побочных осей ($D_3=L_33L_2$).

Для обозначения зеркальных плоскостей используют дополнительные буквенные индексы: v — в группах C для плоскостей меридиональных, т. е. параллельных единственной поворотной оси; h — для плоскости экваториальной, т. е. перпендикулярной единственной или главной оси; d — для плоскостей, делящих пополам угол между побочными осями (d — плоскость-«делитель»), и s — для плоскостей «безразличной» ориентации ($C_{3v}=L_33P$, $C_{2h}=L_2PC$, $D_{4h}=L_44L_25PC$, $D_{2d}=L_42L_22P$ и $C_s=P$).

Группы с несколькими осями высшего порядка обозначают буквами O (осевой комплекс октаэдра— $3L_44L_36L_2$) и T (поворотная составляющая осевого комплекса тетраэдра— $3L_24L_3$). Индексы h и d указывают на координатные и диагональные плоскости симметрии соответственно; если имеются оба типа плоскостей, в символ вписывают лишь координатные.

Международные обозначения точечных групп симметрии (символы Германа — Могена)

На позициях международного символа (их может быть 3, 2 или 1) записывают обозначения неэквивалентных особых направле-

¹ Обычная ошибка — считать C обозначением не группы, а оси, т. е. можно записать $3L_2$, нельзя — $3C_2$!

ний — осей симметрии и нормалей к плоскостям симметрии. Оси симметрии обозначают арабскими цифрами, соответствующими порядку оси; в случае зеркальной оси над цифрой ставится кружок, в случае инверсионной — черточка. Нормали к плоскостям симметрии (так же как и сами плоскости) обозначают буквой m . Если ось симметрии совпадает с нормалью к плоскости симметрии, то их следует записывать на одной позиции в виде дроби: в числителе ось, в знаменателе нормаль к плоскости. Однако обозначение оси опускают, оставляя лишь букву m , если ось можно считать порожденной элементами симметрии, записанными в символе; исключение составляет лишь главная ось в группах средней категории.

В ромбической системе три позиции символа связаны соответственно с особыми направлениями вдоль координатных осей X , Y и Z ($L_22P = mm2 = m2m = 2mm$)¹.

Символ группы моноклинной системы имеет лишь одну позицию, не отражая, с какой из координатных осей, Y или Z , связано единственное особое направление; чтобы показать это, можно на позиции, не занятые особыми направлениями, поставить единицы — оси 1-го порядка ($L_2PC = \frac{2}{m} = 1 \frac{2}{m} 1$ или $11 \frac{2}{m}$).

В триклинной системе особых направлений нет; в символ вписывают лишь ось 1-го порядка, поворотную или инверсионную ($L_1 = 1, L_1 = C = \bar{2} = \bar{1}$).

В системах средней категории на 1-й позиции стоит особое направление, совмещенное с осью Z , — главное особое направление (ось высшего порядка), на 2-й — особое направление, совмещенное с осью X ($=Y=U$), — координатное побочное направление, на 3-й — особое направление, образующее с координатным побочным направлением угол $\frac{\alpha}{2}$. Направления 3-й позиции называют диагональными побочными направлениями, если главная ось 4-го порядка — 4 и $\bar{4}$ ($=\bar{4}$), $\frac{\alpha}{2} = 45^\circ$, и апофемальными, если главная ось 6-го порядка — 6 и $\bar{6}$ ($=\bar{3}$), $\frac{\alpha}{2} = 30^\circ$ ($L_44L_2 = 422$, $L_66P = 6mm$). Для осей 3 и $\bar{3}$ ($=\bar{6}$) угол $\frac{\alpha}{2} = 60^\circ$, а так как все направления, образующие между собой углы в 60° , в данном случае эквивалентны, 3-я позиция в символе пустует ($L_33P = 3m$).

В кубической системе четверка осей L_3 , обозначаемая цифрой 3, занимает 2-ю позицию, на 1-й стоят координатные ($X=Y=Z$)

¹ Очевидно, что символы $m2m$ и $2mm$ отвечают нестандартным для ромбической системы установкам: в первом случае поворотная ось идет вдоль оси Y , во втором — вдоль оси X .

² Элементы симметрии, представленные этим особым направлением, — результат взаимодействия элементов симметрии 1-й и 2-й позиций.

особые направления, на 3-й — диагональные, т. е. проходящие по биссектрисе углов между координатными осями ($3L_44L_36L_2=432$).

Таким образом, в международных символах записывают в основном порождающие элементы симметрии, предпочитая считать таковыми плоскости симметрии. Из сложных осей здесь используют лишь инверсионные оси, причем, если инверсионная ось не «перекрывается» поворотной того же порядка, ее обязательно надо фиксировать $\left(\bar{6}, \text{ а не } \frac{3}{m}, \text{ но } \frac{4}{m}, \text{ а не } \frac{\bar{4}}{m}\right)$.

СПИСОК 230 ПРОСТРАНСТВЕННЫХ (ФЕДОРОВСКИХ) ГРУПП

№ группы по Интернациональным таблицам	Символ группы по Федорову	Символ группы по Шенфлису	Символ группы по Герману — Могену	№ группы по Интернациональным таблицам	Символ группы по Федорову	Символ группы по Шенфлису	Символ группы по Герману — Могену
Триклинная система.				21	10s	D_2^6	C222
1	1s	C_1^1	P1	22	12s	D_2^7	F222
2	2s	C_i^1	$P\bar{1}$	23	11s	D_2^8	I222
Моноклинная система				24	6a	D_2^9	I2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
3	3s	C_2^1	P2	25	13s	C_{2v}^1	Pmm2
4	1a	C_2^2	P2 ₁	26	9a	C_{2v}^2	Pmc2 ₁
5	4s	C_2^3	C2 (B2)	27	5h	C_{2v}^3	Pcc2
6	5s	C_s^1	Pm	28	6h	C_{2v}^4	Pma2
7	1h	C_s^2	P _c (Pb)	29	11a	C_{2v}^5	Pca2 ₁
8	6s	C_s^3	Cm (Bm)	30	7h	C_{2v}^6	Pnc2
9	2h	C_s^4	Cc (Bb)	31	10a	C_{2v}^7	Pmn2 ₁
10	7s	C_{2h}^1	$P \frac{2}{m}$	32	9h	C_{2v}^8	Pba2
11	2a	C_{2h}^2	$P \frac{2_1}{m}$	33	12a	C_{2v}^9	Pna2 ₁
12	8s	C_{2h}^3	$C \frac{2}{m} \left(B \frac{2}{m} \right)$	34	8h	C_{2v}^{10}	Pnn2
13	3h	C_{2h}^4	$P \frac{2}{c} \left(P \frac{2}{b} \right)$	35	14s	C_{2v}^{11}	Cmm2
14	3a	C_{2h}^5	$P \frac{2_1}{c} \left(P \frac{2_1}{b} \right)$	36	13a	C_{2v}^{12}	Cmc2 ₁
15	4h	C_{2h}^6	$C \frac{2}{c} \left(B \frac{2}{b} \right)$	37	10h	C_{2v}^{13}	Ccc2
Ромбическая система				38	15s	C_{2v}^{14}	Amm2
16	9s	D_2^{1*}	P222	39	11h	C_{2v}^{15}	Abm2
17	4a	D_2^2	P222 ₁	40	12h	C_{2v}^{16}	Ama2
18	7a	D_2^3	P2 ₁ 2 ₁ 2	41	13h	C_{2v}^{17}	Aba2
19	8a	D_2^4	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	42	17s	C_{2v}^{18}	Fmm2
20	5a	D_2^5	C222 ₁	43	16h	C_{2v}^{19}	Fdd2
				44	16s	C_{2v}^{20}	Imm2
				45	15h	C_{2v}^{21}	Iba2

* Вместо символа D_2 часто пишут V (Viergruppe (нем.) = группа 4-го порядка), например $D_2^3 = V^3$, $D_{2h}^{16} = V_h^{16}$, $D_{2d}^{12} = V_d^{12}$.

№ группы по Интернациональным таблицам	Символ группы по Федорову	Символ группы по Шенфлису	Символ группы по Герману — Могену
46	14h	C_{2v}^{22}	<i>Ima2</i>
47	18s	D_{2h}^1	<i>Pmmm</i>
48	19h	D_{2h}^2	<i>Pnnn</i>
49	17h	D_{2h}^3	<i>Pccm</i>
50	18h	D_{2h}^4	<i>Pban</i>
51	14a	D_{2h}^5	<i>Pmma</i>
52	17a	D_{2h}^6	<i>Pnna</i>
53	15a	D_{2h}^7	<i>Pmna</i>
54	16a	D_{2h}^8	<i>Pcca</i>
55	22a	D_{2h}^9	<i>Pbam</i>
56	27a	D_{2h}^{10}	<i>Pccn</i>
57	23a	D_{2h}^{11}	<i>Pbcm</i>
58	25a	D_{2h}^{12}	<i>Pnnm</i>
59	24a	D_{2h}^{13}	<i>Pmmn</i>
60	26a	D_{2h}^{14}	<i>Pbcn</i>
61	29a	D_{2h}^{15}	<i>Pbca</i>
62	28a	D_{2h}^{16}	<i>Pnma</i>
63	18a	D_{2h}^{17}	<i>Cmcm</i>
64	19a	D_{2h}^{18}	<i>Cmca</i>
65	19s	D_{2h}^{19}	<i>Cmmm</i>
66	20h	D_{2h}^{20}	<i>Cccm</i>
67	21h	D_{2h}^{21}	<i>Cmma</i>
68	22h	D_{2h}^{22}	<i>Ccca</i>
69	21s	D_{2h}^{23}	<i>Fmmm</i>
70	24h	D_{2h}^{24}	<i>Fddd</i>
71	20s	D_{2h}^{25}	<i>Immm</i>

№ группы по Интернациональным таблицам	Символ группы по Федорову	Символ группы по Шенфлису	Символ группы по Герману — Могену
72	23h	D_{2h}^{26}	<i>Ibam</i>
73	21a	D_{2h}^{27}	<i>Ibca</i>
74	20a	D_{2h}^{28}	<i>Imma</i>
Тетрагональная система			
75	22s	C_4^1	<i>P4</i>
76	30a	C_4^2	<i>P4₁</i>
77	33a	C_4^3	<i>P4₂</i>
78	31a	C_4^4	<i>P4₃</i>
79	23s	C_4^5	<i>I4</i>
80	32a	C_4^6	<i>I4₁</i>
81	26s	S_4^1	<i>P4̄</i>
82	27s	S_4^2	<i>I4̄</i>
83	28s	C_{4h}^1	$P \frac{4}{m}$
84	41a	C_{4h}^2	$P \frac{4_2}{m}$
85	29h	C_{4h}^3	$P \frac{4}{n}$
86	42a	C_{4h}^4	$P \frac{4_2}{n}$
87	29s	C_{4h}^5	$I \frac{4}{m}$
88	40a	C_{4h}^6	$I \frac{4_1}{a}$
89	30s	D_4^1	<i>P422</i>
90	43a	D_4^2	<i>P42₁2</i>
91	44a	D_4^3	<i>P4₁22</i>
92	48a	D_4^4	<i>P4₁2₁2</i>
93	47a	D_4^5	<i>P4₂22</i>
94	50a	D_4^6	<i>P4₂2₁2</i>

№ группы по Интернациональным таблицам	Символ группы по Федорову	Символ группы по Шенфлюсу	Символ группы по Герману — Могену
95	45a	D_4^7	$P4_322$
96	49a	D_4^8	$P4_32_12$
97	31s	D_4^9	$I422$
98	46a	D_4^{10}	$I4_122$
99	24s	C_{4v}^1	$P4mm$
100	26h	C_{4v}^2	$P4bm$
101	37a	C_{4v}^3	$P4_2cm$
102	38a	C_{4v}^4	$P4_2nm$
103	25h	C_{4v}^5	$P4cc$
104	27h	C_{4v}^6	$P4nc$
105	36a	C_{4v}^7	$P4_2mc$
106	39a	C_{4v}^8	$P4_2bc$
107	25s	C_{4v}^9	$I4mm$
108	28h	C_{4v}^{10}	$I4cm$
109	34a	C_{4v}^{11}	$I4_1md$
110	35a	C_{4v}^{12}	$I4_1cd$
111	32s	D_{2d}^1	$P\bar{4}2m$
112	30h	D_{2d}^2	$P\bar{4}2c$
113	52a	D_{2d}^3	$P\bar{4}2_1m$
114	53a	D_{2d}^4	$P\bar{4}2_1c$
115	33s	D_{2d}^5	$P\bar{4}m2$
116	31h	D_{2d}^6	$P\bar{4}c2$
117	32h	D_{2d}^7	$P\bar{4}b2$
118	33h	D_{2d}^8	$P\bar{4}n2$
119	35s	D_{2d}^9	$\bar{I}4m2$
120	34h	D_{2d}^{10}	$\bar{I}4c2$

№ группы по Интернациональным таблицам	Символ группы по Федорову	Символ группы по Шенфлюсу	Символ группы по Герману — Могену
121	34s	D_{2d}^{11}	$\bar{I}4_2m$
122	51a	D_{2d}^{12}	$\bar{I}4_2d$
123	36s	D_{4h}^1	$P\frac{4}{m}mm$
124	35h	D_{4h}^2	$P\frac{4}{m}cc$
125	36h	D_{4h}^3	$P\frac{4}{n}bm$
126	37h	D_{4h}^4	$P\frac{4}{n}nc$
127	54a	D_{4h}^5	$P\frac{4}{m}bm$
128	56a	D_{4h}^6	$P\frac{4}{m}nc$
129	55a	D_{4h}^7	$P\frac{4}{n}mm$
130	57a	D_{4h}^8	$P\frac{4}{n}cc$
131	60a	D_{4h}^9	$P\frac{4_2}{m}mc$
132	61a	D_{4h}^{10}	$P\frac{4_2}{m}cm$
133	63a	D_{4h}^{11}	$P\frac{4_2}{n}bc$
134	62a	D_{4h}^{12}	$P\frac{4_2}{n}nm$
135	66a	D_{4h}^{13}	$P\frac{4_2}{m}bc$
136	64a	D_{4h}^{14}	$P\frac{4_2}{m}nm$
137	67a	D_{4h}^{15}	$P\frac{4_2}{n}mc$
138	65a	D_{4h}^{16}	$P\frac{4_2}{n}cm$

№ группы по Интернациональным таблицам	Символ группы по Федорову	Символ группы по Шенфлису	Символ группы по Герману — Могену
139	37s	D_{4h}^{17}	$I \frac{4}{m} mm$
140	38h	D_{4h}^{18}	$I \frac{4}{m} cm$
141	59a	D_{4h}^{19}	$I \frac{4_1}{a} md$
142	58a	D_{4h}^{20}	$I \frac{4_1}{a} cd$

Гексагональная система

Тригональная подсистема

143	38s	C_3^1	$P3$
144	68a	C_3^2	$P3_1$
145	69a	C_3^3	$P3_2$
146	39s	C_3^4	$R3$
147	51s	C_{3i}^1	$P\bar{3}$
148	52s	C_{3i}^2	$R\bar{3}$
149	45s	D_3^1	$P312$
150	44s	D_3^2	$P321$
151	72a	D_3^3	$P3_112$
152	70a	D_3^4	$P3_121$
153	73a	D_3^5	$P3_212$
154	71a	D_3^6	$P3_221$
155	46s	D_3^7	$R32$
156	40s	C_{3v}^1	$P3m1$
157	41s	C_{3v}^2	$P31m$
158	39h	C_{3v}^3	$P3c1$
159	40h	C_{3v}^4	$P31c$
160	42s	C_{3v}^5	$R3m$

№ группы по Интернациональным таблицам	Символ группы по Федорову	Символ группы по Шенфлису	Символ группы по Герману — Могену
161	41h	C_{3v}^6	$R3c$
162	56s	D_{3d}^1	$P\bar{3}1m$
163	46h	D_{3d}^2	$P\bar{3}1c$
164	55s	D_{3d}^3	$P\bar{3}m1$
165	45h	D_{3d}^4	$P\bar{3}c1$
166	57s	D_{3d}^5	$R\bar{3}m$
167	47h	D_{3d}^6	$R\bar{3}c$

Гексагональная подсистема

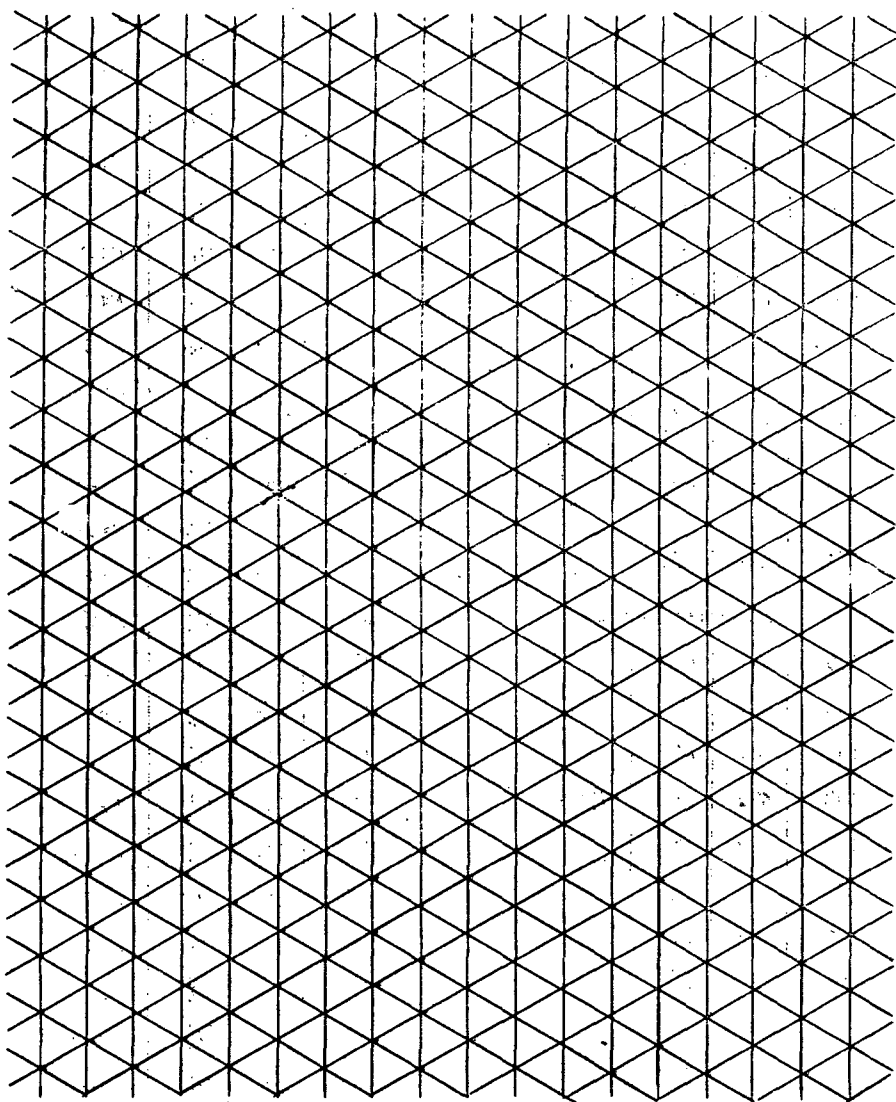
168	49s	C_6^1	$P6$
169	74a	C_6^2	$P6_1$
170	75a	C_6^3	$P6_5$
171	76a	C_6^4	$P6_2$
172	77a	C_6^5	$P6_4$
173	78a	C_6^6	$P6_3$
174	43s	C_{3h}^1	$P\bar{6}$
175	53s	C_{6h}^1	$P \frac{6}{m}$
176	81a	C_{6h}^2	$P \frac{6_2}{m}$
177	54s	D_6^1	$P622$
178	82a	D_6^2	$P6_122$
179	83a	D_6^3	$P6_522$
180	84a	D_6^4	$P6_222$
181	85a	D_6^5	$P6_422$
182	86a	D_6^6	$P6_322$
183	50s	C_{6v}^1	$P6mm$
184	44h	C_{6v}^2	$P6cc$

№ группы по Интернациональным таблицам	Символ группы по Федорову	Символ группы по Шенфлису	Символ группы по Герману — Могену
185	80a	C_{6v}^3	$P6_3cm$
186	79a	C_{6v}^4	$P6_3mc$
187	48s	D_{3h}^1	$P\bar{6}m2$
188	43h	D_{3h}^2	$P\bar{6}c2$
189	47s	D_{3h}^3	$P\bar{6}2m$
190	42h	D_{3h}^4	$P\bar{6}2c$
191	58s	D_{6h}^1	$P \frac{6}{m} mm$
192	48h	D_{6h}^2	$P \frac{6}{m} cc$
193	87a	D_{6h}^3	$P \frac{6_3}{m} cm$
194	88a	D_{6h}^4	$P \frac{6_3}{m} mc$

Кубическая система

195	59s	T^1	$P23$
196	61s	T^2	$F23$
197	60s	T^3	$I23$
198	89a	T^4	$P2_13$
199	90a	T^5	$I2_13$
200	62s	T_h^1	$Pm3$
201	49h	T_h^2	$Pn3$
202	64s	T_h^3	$Fm3$
203	50h	T_h^4	$Fd3$
204	63s	T_h^5	$Im3$
205	91a	T_h^6	$Pa3$
206	92a	T_h^7	$Ia3$
207	68s	O_1	$P432$

№ группы по Интернациональным таблицам	Символ группы по Федорову	Символ группы по Шенфлису	Символ группы по Герману — Могену
208	98a	O_2	$P4_232$
209	70s	O_3	$F432$
210	97a	O_4	$F4_132$
211	69s	O_5	$I432$
212	94a	O_6	$P4_332$
213	95a	O_7	$P4_132$
214	96a	O_8	$I4_132$
215	65s	T_d^1	$P\bar{4}3m$
216	67s	T_d^2	$F\bar{4}3m$
217	66s	T_d^3	$I\bar{4}3m$
218	51h	T_d^4	$P\bar{4}3n$
219	52h	T_d^5	$F\bar{4}3c$
220	93a	T_d^6	$I\bar{4}3d$
221	71s	O_h^1	$Pm3m$
222	53h	O_h^2	$Pn3n$
223	102a	O_h^3	$Pm3n$
224	103a	O_h^4	$Pn3m$
225	73s	O_h^5	$Fm3m$
226	54h	O_h^6	$Fm3c$
227	100a	O_h^7	$Fd3m$
228	101a	O_h^8	$Fd3c$
229	72s	O_h^9	$Im3m$
230	99a	O_h^{10}	$Ia3d$



Гексагональная сетка

ОГЛАВЛЕНИЕ

От редактора	3
Предисловие	5
Глава I. Элементы симметрии кристаллических структур	6
§ 1. Одномерные, двумерные и трехмерные решетки. Параллелепипеды повторяемости (ячейки) решетки. Основная ячейка и ячейка Бравэ	6
§ 2. Вывод двумерных решеток	13
§ 3. Вывод трехмерных решеток — решеток Бравэ	18
§ 4. Трансляционные элементы симметрии — плоскости скользящего отражения и винтовые оси	32
§ 5. Взаимодействие элементов симметрии	38
Глава II. Трансляционные группы симметрии (одномерные, двумерные и пространственные)	45
§ 1. Одномерные и двумерные группы симметрии (группы симметрии бордюров и обоев)	45
§ 2. Пространственные, или федоровские, группы симметрии	49
§ 3. Вывод пространственных групп, подчиненных точечной группе $mm2$ (C_{2v})	50
§ 4. Приемы вывода пространственных групп, подчиненных классам mmm (D_{2h}) и 222 (D)	60
§ 5. Пространственные группы триклинной и моноклинной систем	71
§ 6. Вывод пространственных групп средней категории	76
§ 7. Пространственные группы кубической системы	96
Глава III. Правильные системы точек — системы эквивалентных (гомологических) точек или позиций	111
Глава IV. Преобразование координатных систем кристаллических структур	127
§ 1. Преобразование параметров ячейки	127
§ 2. Преобразование координат точек (атомов)	133
§ 3. Разбор задач	134
Глава V. Определение федоровских групп симметрии по моделям кристаллических структур	151
Глава VI. Упражнения	174
§ 1. Элементы симметрии кристаллических структур	174

§ 2. Федоровские группы симметрии—их обозначения, вывод, аспекты. Группы симморфные, асимморфные, гемисимморфные, гемисимморфные. Графики федоровских групп	179
§ 3. Связь между федоровскими группами. Взаимные переходы в группах	184
§ 4. Правильные системы точек, их основные характеристики	187
§ 5. Описание симметрических операций при помощи координат. Преобразование координатной системы	189
§ 6. Определение федоровских групп симметрии по моделям кристаллических структур	195
§ 7. Определение структуры или выяснение некоторых структурных характеристик по предварительным данным структурного анализа	208
§ 8. Установление федоровской группы по предварительным данным структурного анализа	213
§ 9. Определение кристаллохимического мотива по структурным данным. Геометрические, химические и физические выводы о природе соединения и его свойствах	218

Приложение	228
Современные способы обозначения точечных групп симметрии	228
Обозначения Шенфлиса	228
Международные обозначения точечных групп симметрии (символы Германа—Могена)	228
Список 230 пространственных (федоровских) групп	231

Юдифь Герцевна Загальская,
Галина Петровна Литвинская

**ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ
МИКРОКРИСТАЛЛОГРАФИЯ**

Тематический план 1976 г. № 166

Редактор *Е. Е. Белёва*
Мл. редакторы
Л. Дегтярева, М. Шипилова
Технический редактор
К. С. Чистякова
Корректоры
С. С. Мазурская, И. С. Хлыстова

Сдано в набор 22/XII 1975 г.
Подписано к печати 10/VIII 1976 г. Л-53681
Формат 60×90¹/₁₆ Бумага тип. № 2
Усл. печ. л. 15,0 Уч.-изд. л. 13,16
Изд. № 2875 Заказ 367 Тираж 2960 экз.
Цена 64 коп.

Издательство Московского университета.
Москва, К-9, ул. Герцена, 5/7.
Типография Изд-ва МГУ.
Москва, Ленинские горы