

Глава I

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЭЛЕМЕНТЫ СТРУКТУРНОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Кристаллическое состояние вещества характеризуется трехмерной периодичностью размещения строительного материала. Именно на этой особенности основана дифракция рентгеновских лучей, пропускаемых через кристалл, а значит, и весь рентгеноструктурный анализ кристаллов.

Периодическая повторяемость одинаковых атомных группировок, или, иначе говоря, трансляционная симметрия в их расположении, является обязательным свойством всякого кристалла. Но атомы кристалла могут быть связаны между собой не только трансляциями, но и другими операциями симметрии. Присутствие последних также сказывается в той или иной степени на дифракционных эффектах и, следовательно, может быть использовано в процессе определения атомной структуры вещества.

Понятно поэтому, что изложение основ рентгеноструктурного анализа кристаллов немислимо без предварительного ознакомления с некоторыми понятиями, представлениями и обозначениями, принятыми в структурной кристаллографии, и в первую очередь в теории симметрии кристаллов. В задачу автора отнюдь не входит последовательное изложение всех основ теории симметрии. Рассматриваются лишь те ее аспекты, которые абсолютно необходимы для понимания особенностей дифракционных эффектов, возникающих при прохождении рентгеновских лучей через кристаллы, и для правильного (грамотного) описания самой структуры кристалла.

Речь пойдет главным образом о трансляционных группах, о наиболее существенных положениях «решетчатой кристаллографии», включая понятие об обратной решетке, и, наконец, о пространственных группах симметрии, их классификации, изображении и обозначении.

ях*. Предполагается, что читатель знаком с основами теории симметрии конечных фигур, например, из курса по физической химии, основ молекулярной спектроскопии или квантовой химии.

А. ОПИСАНИЕ РЕШЕТКИ КРИСТАЛЛА

§ 1. Группа трансляций — решетка кристалла

Трехмерная периодичность — обязательное свойство структуры идеального кристалла. Выберем три некопланарных трансляционных направления в качестве координатных осей. Обозначим минимальный трансляционный вектор вдоль оси X через \mathbf{a} , вдоль оси Y — через \mathbf{b} , вдоль оси Z — через \mathbf{c} . Допустим (временно, до более глубокого анализа симметрии кристаллической структуры), что оси X , Y и Z выбраны так, что параллелепипед, построенный на векторах \mathbf{a} , \mathbf{b} и \mathbf{c} , не содержит (внутри себя или на своих гранях) точек, трансляционно эквивалентных его вершинам. Понятно, что самосовмещение пространства должно достигаться и при любом последовательном повторении любой из трех «первичных» трансляций \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , т. е. при переносе на любой вектор \mathbf{t}_{mnp} , удовлетворяющий условию

$$\mathbf{t}_{mnp} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}, \quad (1)$$

где m , n , p — любые целые числа.

Такую совокупность векторов \mathbf{t}_{mnp} называют *трансляционной группой* кристалла (трансляционной подгруппой пространственной группы симметрии) или коротко — *решеткой* кристалла.

Трансляционную группу обычно изображают в виде совокупности точек, отмечающих концы всех трансляционных векторов, отложенных от общего начала координат (рис. 1, *а, б*). Нетрудно видеть, что система таких точек, удовлетворяющая условию (1), действительно располагается по узлам трехмерной решетки.

Отметим, что термин «решетка» применяется в кристаллохимии в двух разных значениях. В теории симметрии решетка — это совокупность трансляций; узлы решетки — математические точки, а не материальные частицы. В описательной кристаллохимии и особен-

* Впрочем, для тех, кто хочет ознакомиться лишь с общими основами современного рентгеноструктурного анализа и не слишком интересуется символикой и обозначениями операций симметрии, связывающих атомы в кристаллах, можно рекомендовать полностью пропустить весь раздел Б первой главы, посвященный пространственным группам симметрии.

но в кристаллофизике тот же термин часто используется для пояснения способа размещения всех или части атомов кристалла. Во избежание путаницы можно рекомендовать применение термина «решетка кристалла» или «кристаллическая решетка» только в рамках теории симметрии и «атомная решетка» (или «атомная подрешетка», если имеется в виду лишь часть атомов) — при описании размещения атомов в кристаллической структуре. Такое терминологическое разграничение важно, в частности, потому, что некоторые поясняющие термины (такие, как объемноцентрированная или гранецентрированная решетка) могут не совпасть применительно к симметрии и к размещению атомов определенного сорта в одной и той же кристаллической структуре.

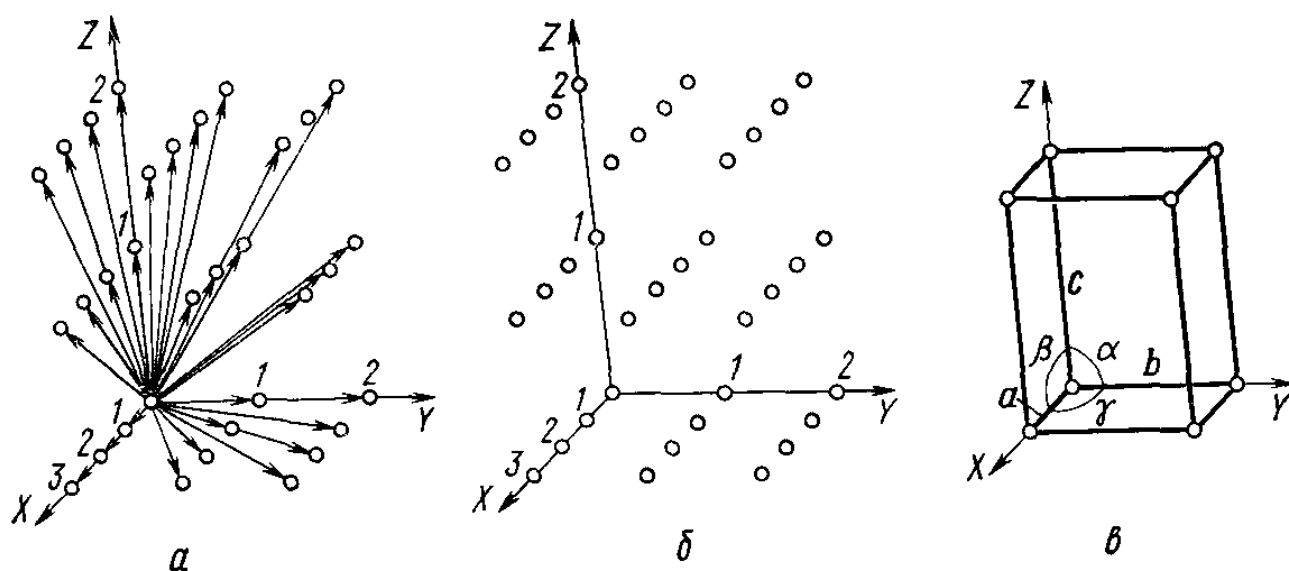


Рис. 1. Изображение трансляционной группы (решетки) кристалла (а и б); параллелепипед повторяемости (в)

В соответствии с соотношением (1) для задания решетки кристалла в общем случае необходимо указать три векторных параметра \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} или шесть скалярных: размеры трансляций a , b , c и углы между их направлениями α , β , γ (α — угол между осями Y и Z ; β — между X и Z ; γ — между X и Y , рис. 1, в). Эти шесть величин называются *параметрами решетки*, а построенный на них параллелепипед — параллелепипедом повторяемости. Если оси X , Y , Z выбраны в соответствии с определенными принятыми в кристаллографии правилами (см. ниже гл. I, § 10), то параллелепипед повторяемости называют *элементарной ячейкой* кристалла.

§ 2. Индексы узлов, узловых рядов и узловых сеток решетки кристалла

Трансляционная система кристалла играет определяющую роль в геометрии дифракционного эффекта, возникающего при прохождении рентгеновских лучей

через кристалл. Параметры и другие характеристики решетки входят во все основные формулы рентгеноструктурного анализа. Поэтому следует познакомиться с некоторыми вспомогательными понятиями и обозначениями «решетчатой кристаллографии». К таковым относятся понятия узловых рядов и узловых сеток и вспомогательный образ — обратная решетка.

Индексы узлов. При описании решетки кристалла один из ее узлов выбирают за начало координат. Все узлы решетки нумеруют по порядку вдоль координатных осей. Каждый узел характеризуется, следовательно, тремя целыми числами m , n и p , называемыми индексами узла. Их совокупность, записанная в форме $\cdot mnp \cdot$, называется символом узла. Любую трансляцию можно записать с помощью вектора, проведенного из начала координат в соответствующий узел $\cdot mnp \cdot$, в виде

$$t_{mnp} = ma + nb + pc.$$

Аналогичным образом вектор, проведенный из начала координат элементарной ячейки в любую ее точку, можно представить как

$$r = xa + yb + zc, \quad (2)$$

где x , y , z — числа, меньшие единицы, имеют смысл координат некоторой точки ячейки, выраженных в долях ребер ячейки a , b и c соответственно (относительные координаты точки).

Индексы узловых рядов. В решетке можно провести множество узловых рядов разной ориентации (рис. 2, а). Семейству (серии) параллельных друг другу узловых рядов приписывают в качестве символа индексы ближайшего к началу координат узла, через который проходит узловой ряд, непосредственно пересекающий начало координат. Серия узловых рядов обозначается $[mnp]$. В решетке, изображенной на рис. 2, а, показаны узловые ряды четырех разных серий. Их символы: $[210]$, $[010]$, $[110]$ и $[120]^*$.

Индексы узловых сеток. В любой решетке можно провести множество серий узловых сеток разной ориентации (рис. 2, б). Каждая серия характеризуется своим наклоном к координатным осям и своим межплоскостным расстоянием.

* Подразумевается, что изображенные ряды лежат в плоскости ХУ кристалла. Поэтому третий индекс всюду равен нулю.

Наклон серии сеток передается ее символом (hkl) . Индексами серии сеток h , k и l называют число частей, на которое разбиваются ребра элементарной ячейки (a , b и c соответственно) данной серией сеток. Так, на рис. 2, б приведены сетки с индексами (100) , (110) , $(320)^*$.

Будем, как и ранее, считать, что оси X , Y и Z выбраны так, что параллелепипед, построенный на параметрах a , b , c , остается «пустым» — не содержит дополнительных узлов ни в своем объеме, ни на гранях. Таковую решетку называют *примитивной*.

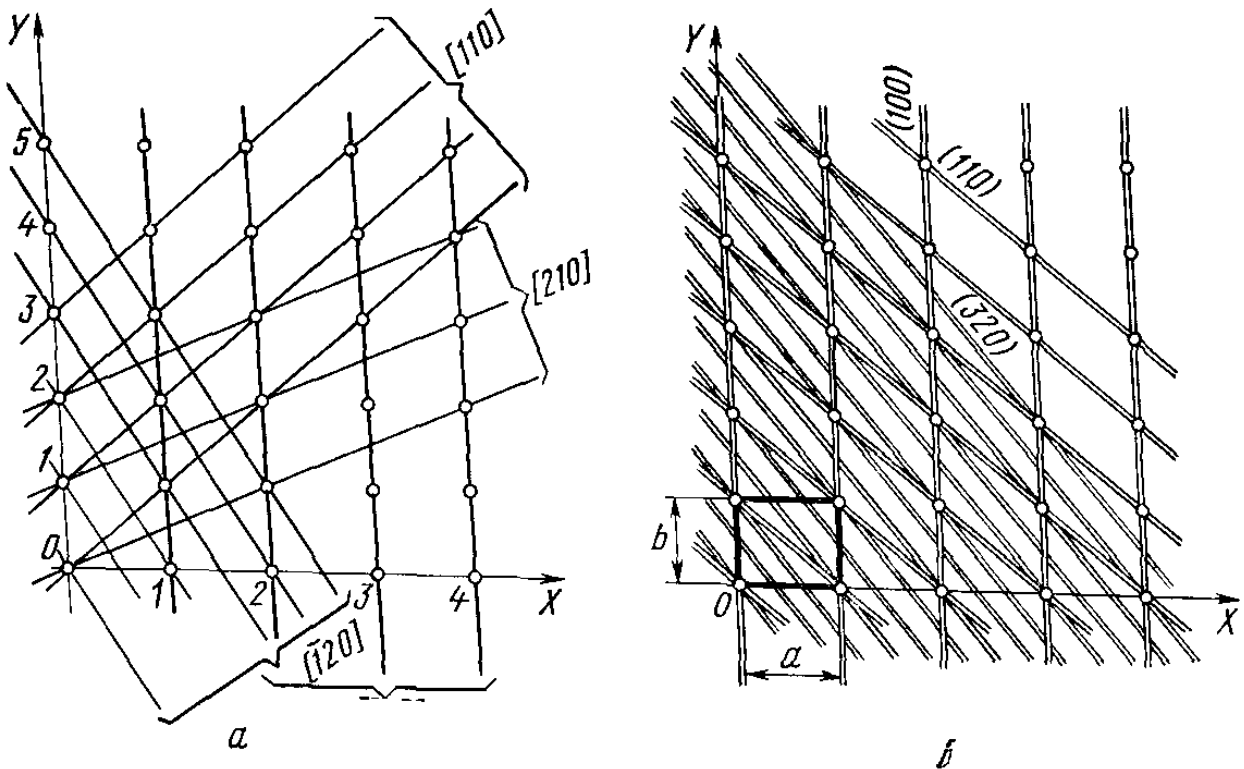


Рис. 2. Серии узловых рядов (а) и серии узловых сеток решетки (б)

Докажем следующее важное положение: в примитивной решетке индексы любой серии сеток (hkl) суть числа, не имеющие общего множителя.

Сетка, относящаяся к серии (hkl) и ближайшая к началу координат, отсекает на осях отрезки a/h , b/k и c/l . Уравнение этой сетки

$$\frac{x}{a/h} + \frac{y}{b/k} + \frac{z}{c/l} = 1 \quad \text{или} \quad h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} + l \frac{z}{c} = 1.$$

Сетка является узловой, т. е. проходит через некоторые точки с координатами $x=ma$, $y=nb$, $z=pc$, где m , n , p — целые числа. Следовательно, должно удовлетво-

* Предполагается, что показанные сетки параллельны третьей оси Z кристалла, т. е. не пересекают ребро c . Поэтому третий индекс всюду равен нулю.

ряться равенство $mh+nk+pl=1$ с целочисленными m , n , p и h , k , l . Это возможно лишь при условии, что mh , nk , pl и, следовательно, h , k , l не имеют общего множителя.

Межплоскостные расстояния. Вторая характеристика серии узловых сеток — межплоскостное расстояние d_{hkl} — зависит как от индексов этой серии сеток, так и от параметров решетки. В общем случае эта зависимость имеет вид*

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{s} \left\{ \left(\frac{h \sin \alpha}{a} \right)^2 + \left(\frac{k \sin \beta}{b} \right)^2 + \left(\frac{l \sin \gamma}{c} \right)^2 + \right. \\ \left. + 2 \frac{hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + 2 \frac{lh}{ca} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) + \right. \\ \left. + 2 \frac{kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) \right\}, \quad (3)$$

где $s = 1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma$.

Она, естественно, упрощается при повышении симметрии кристалла. Так, например, если координатная система ортогональна, т. е. $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (ромбическая симметрия), то

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

Если, кроме того, $a = b$ (тетрагональная симметрия), то

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2};$$

в случае $a = b = c$ (кубическая симметрия)

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

Эти формулы имеют практическое значение. Они позволяют определять индексы узловых сеток и параметры решеток по межплоскостным расстояниям, найденным из рентгенограмм (см. § 7 гл. II).

§ 3. Обратная решетка

В физике часто приходится иметь дело со скалярными произведениями векторов: $(\mathbf{r} \mathbf{H}) = rH \cos \varphi$, где φ — угол между векторами. Как известно, при использова-

* Вывод формулы — см. § 3.

нии ортогональной системы координат с одинаковыми единичными векторами выражение скалярного произведения через компоненты векторов r_x, r_y, r_z и H_x, H_y, H_z имеет очень простой вид:

$$(\mathbf{r}\mathbf{H}) = r_x H_x + r_y H_y + r_z H_z. \quad (4)$$

Если, однако, система неортогональна и(или) единицы измерения по осям различны, то представление $(\mathbf{r}\mathbf{H})$ через компоненты значительно усложняется. Чтобы сохранить запись в форме (4), помимо основной координатной системы вводится вторая, так называемая взаимная или обратная система координат, и один из векторов выражается через компоненты в основной системе, другой — через свои компоненты в обратной системе.

В частности, к этому средству приходится прибегать и в структурной кристаллографии.

Осевые орты взаимной системы $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ определяются через осевые векторы кристаллографической системы $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ единичной матрицей скалярных произведений:

$$M \begin{pmatrix} 100 \\ 010 \\ 001 \end{pmatrix},$$

т. е. соотношениями

$$\begin{aligned} (\mathbf{a}^*\mathbf{b}) = (\mathbf{a}^*\mathbf{c}) = 0, & & (\mathbf{a}^*\mathbf{a}) = M, \\ (\mathbf{b}^*\mathbf{a}) = (\mathbf{b}^*\mathbf{c}) = 0, & (5) \quad \text{и} \quad (\mathbf{b}^*\mathbf{b}) = M, & (6) \\ (\mathbf{c}^*\mathbf{a}) = (\mathbf{c}^*\mathbf{b}) = 0, & & (\mathbf{c}^*\mathbf{c}) = M. \end{aligned}$$

Если теперь вектор \mathbf{r} представить в кристаллографической системе $\mathbf{r} = r_x \mathbf{a} + r_y \mathbf{b} + r_z \mathbf{c}$, а вектор \mathbf{H} — во взаимной системе $\mathbf{H} = H_x \mathbf{a}^* + H_y \mathbf{b}^* + H_z \mathbf{c}^*$, то, учитывая соотношения (5) и (6), снова получим $(\mathbf{r}\mathbf{H}) = r_x H_x + r_y H_y + r_z H_z$, если $M = 1$, и

$$(\mathbf{r}\mathbf{H}) = M (r_x H_x + r_y H_y + r_z H_z) \quad (7)$$

в общем случае.

Геометрический смысл соотношений (5) и (6) очень прост.

Соотношения $(\mathbf{a}^*\mathbf{b}) = (\mathbf{a}^*\mathbf{c}) = 0$ означают, что вектор \mathbf{a}^* перпендикулярен и вектору \mathbf{b} и вектору \mathbf{c} , т. е. плоскости YZ . Аналогично, вектор \mathbf{b}^* перпендикулярен плоскости XZ , а вектор \mathbf{c}^* — плоскости XY .

Соотношение $(\mathbf{a}^*\mathbf{a}) = M$ означает, что $a^* a \cos(\widehat{aa^*}) = M$. Но $a \cos(\widehat{aa^*})$ — это межплоскостное расстояние

между параллельными гранями YZ элементарной ячейки, т. е. межплоскостное расстояние d_{100} (рис. 3, а). Следовательно, длина осевого вектора обратной решетки равна

$$\left. \begin{aligned} a^* &= M/d_{100}, \\ \text{и аналогично } b^* &= M/d_{010}, \\ c^* &= M/d_{001}. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

По своей длине осевые орты a^* , b^* , c^* обратны межплоскостным расстояниям серии плоскостей (100) , (010) и (001) соответственно (с масштабным коэффициентом M).

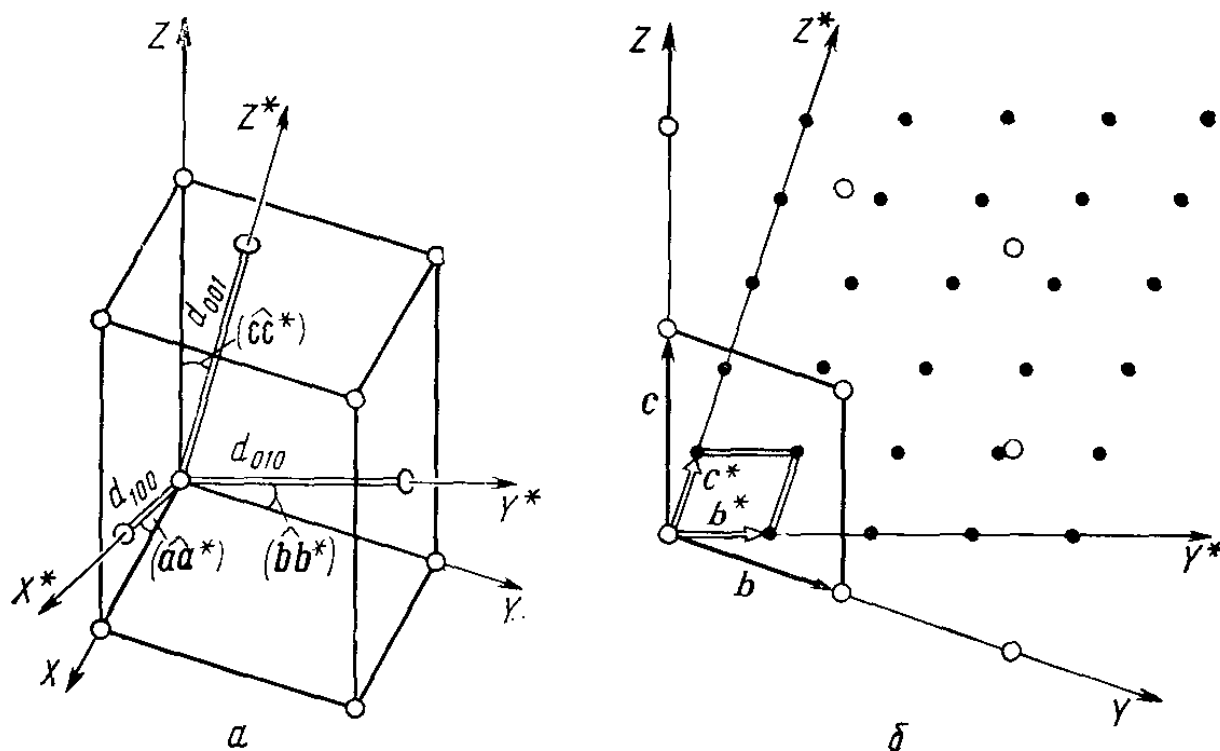


Рис. 3. Направление осей обратной координатной системы (а); построение обратной решетки (б)

Используем осевые орты a^* , b^* , c^* для построения второй решетки, т. е. введем систему точек $\cdot hkl \cdot^*$, удовлетворяющих условию

$$\mathbf{H}_{hkl} = ha^* + kb^* + lc^*, \quad (9)$$

где h, k, l — любые целые числа (рис. 3, б).

Решетку, построенную таким образом, называют *обратной* по отношению к кристаллографической. Этот вспомогательный геометрический образ широко используется в рентгеноструктурном анализе для интерпретации рентгенограмм.

На рис. 4, а изображены прямая и обратная решетки (условно взяты двумерные решетки; третий индекс

каждого узла можно считать равным нулю). В обратной решетке проведен узловой ряд через точки $\cdot 110 \cdot^*$, $\cdot 220 \cdot^*$, $\cdot 330 \cdot^*$, т. е. узловой ряд $[110]^*$. На том же рисунке показана серия плоскостей основной решетки, имеющая те же индексы (110) . Как видно, они взаимно перпендикулярны. На рис. 4, б то же построение относится к узловому ряду $[310]^*$ обратной решетки и серии узловых сеток (310) основной решетки. Узловой ряд $[310]^*$ снова перпендикулярен плоскости (310) . Кроме того, легко видеть, что чем больше длина вектора \mathbf{H}_{hkl} обратной решетки, тем меньше межплоскостное расстояние в соответствующей серии плоскостей d_{hkl} основной решетки.

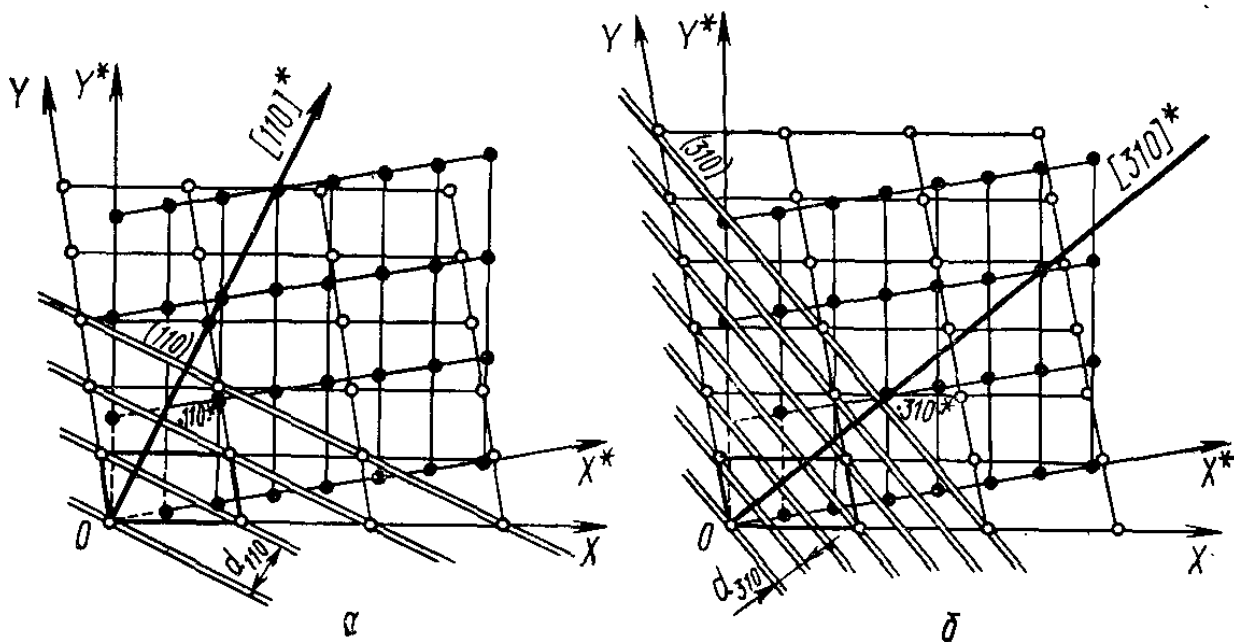


Рис. 4. Взаимные ориентации узловых рядов обратной решетки и узловых сеток решетки кристалла:
 а — сетки (110) и узловой ряд $[110]^*$; б — сетки (310) и узловой ряд $[310]^*$

В общем виде справедливо следующее соотношение.

Вектор \mathbf{H}_{hkl} , проведенный из начала координат в любой узел обратной решетки $\cdot hkl \cdot^*$, ближайший к началу в данном узловом ряду, всегда перпендикулярен узловой сетке основной (кристаллографической) решетки, имеющей те же индексы, а длина этого вектора $|\mathbf{H}_{hkl}|$ обратно пропорциональна межплоскостному расстоянию d_{hkl} . Если обозначить единичный по длине вектор нормали к серии плоскостей (hkl) через \mathbf{N}_{hkl} (где $|\mathbf{N}_{hkl}| = 1$), то сформулированное свойство можно записать в виде соотношения

$$\mathbf{H}_{hkl} \equiv ha^* + kb^* + lc^* = M \frac{1}{d_{hkl}} \mathbf{N}_{hkl}. \quad (10)$$

Так как узловой ряд $[hkl]^*$ далее содержит узлы $\cdot 2h2k2l \cdot$, $\cdot 3h3k3l \cdot$, и т. д., то в более общей форме

$$\mathbf{H}_{pqr} \equiv nha^* + nkb^* + nlc^* = M \frac{n}{d_{hkl}} \mathbf{N}_{hkl}, \quad (11)$$

где $p = nh$, $q = nk$, $r = nl$.

В скалярной форме $|\mathbf{H}_{pqr}| = M \frac{n}{d_{hkl}}$. Соотношения (8) можно рассматривать как частные случаи этого общего соотношения.

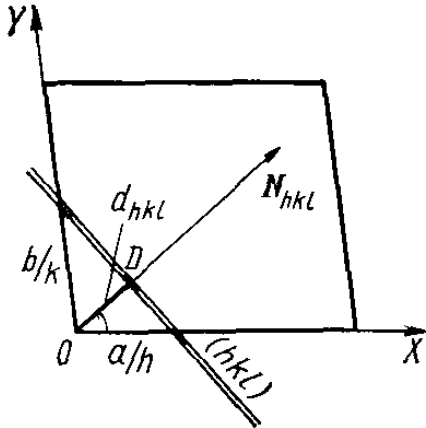


Рис. 5. К доказательству соотношения (11)

Для доказательства справедливости формулы (11) умножим обе части этого равенства скалярно на один из осевых векторов решетки кристалла, например \mathbf{a} . С учетом соотношений (5) и (6) в левой части имеем

$$(\mathbf{H}_{pqr}\mathbf{a}) = Mnh. \quad (12)$$

В правой части соотношения (11) \mathbf{N}_{hkl} , по определению, есть единичный вектор нормали к серии плоскостей (hkl) , следо-

вательно, $(\mathbf{N}_{hkl}\mathbf{a}) = |\mathbf{a}| \cos(\mathbf{N}_{hkl}\mathbf{a})$.

На рис. 5 изображена ближайшая к началу координат сетка (hkl) и проведена нормаль к ней \mathbf{N}_{hkl} . На оси X отмечен отрезок a/h , отсекаемый этой сеткой, а на нормали \mathbf{N}_{hkl} — расстояние d_{hkl} . Очевидно,

что $\cos(\mathbf{N}_{hkl}\mathbf{a}) = \frac{d}{a/h} = \frac{d}{a} h$, а вся правая часть (11)

$M \frac{n}{d} a \frac{d}{a} h = Mnh$. Повторив те же операции при скалярном перемножении обеих частей равенства (11) на \mathbf{b} и на \mathbf{c} , убеждаемся, что все три компоненты (проекции на оси) векторов, представляющих левую и правую части равенства, совпадают. Значит, оба вектора \mathbf{H}_{pqr} и $M \frac{n}{d_{hkl}} \mathbf{N}_{hkl}$ равны по длине и совпадают по направлению.

Соотношения (10) и особенно (11) будут использованы в последующих разделах при выводе основных формул структурного анализа.

Соотношение (10) дает также основу для вывода формулы (3), связывающей межплоскостное расстояние некоторой серии плоскостей (hkl) с параметрами решетки $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$. Положив $M = 1$ и взяв скалярный квадрат от обеих частей равенства (10), получим

$$1/d_{hkl}^2 = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos \alpha^* + 2lhc^*a^* \cos \beta^* + 2klb^*c^* \cos \gamma^*. \quad (13)$$

Далее требуется выразить параметры обратной решетки через параметры кристаллографической, воспользовавшись скалярным представлением соотношений (5) и (6)*. В частности, в случае ортогональной решетки ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ и соответственно $\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ$) мы имеем просто $a^* = 1/a$, $b^* = 1/b$, $c^* = 1/c$ и соотношение (13) упрощается до

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

Б. ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ

§ 4. Обозначения элементов симметрии конечных фигур, принятые в структурной кристаллографии

В фигурах и телах конечных размеров симметрия проявляется в том, что равные части фигуры могут быть совмещены друг с другом либо путем поворота всей фигуры в целом, либо зеркальным отражением в плоскости, пересекающей фигуру, либо одновременным проведением обеих этих операций — поворота и отражения в плоскости, перпендикулярной оси поворота. В частности, поворот на 180° , сопровождаемый отражением, приводит к инверсии фигуры. Обычно именно эти операции и соответствующие им геометрические образы — элементы симметрии — и берутся за основу при описании групп симметрии конечных фигур. Хорошо известны и их обозначения: поворотные оси C_n (n — порядок оси), зеркальное отражение C_s , зеркально-поворотные оси S_n и центр инверсии S_2 или C_i **.

Можно, однако, взять за основу не повороты, зеркальные отражения и повороты, сопровождаемые отражением, а несколько иную исходную систему: повороты, инверсию и повороты, сопровождаемые инверсией.

В этом случае зеркальное отражение может рассматриваться как поворот на 180° , совмещенный с инверсией, а зеркальные повороты по определенным правилам, относящимся к порядку оси поворота, сводятся

* См.: Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ. Т. I. Изд-во МГУ, 1964. С. 316—317.

** Заметим, что понятие элемента симметрии соответствует не одной, а ряду операций симметрии, производных от одной из них. Так, например, поворотная ось C_3 содержит представление о самосовмещении фигуры при поворотах как на 120° , так и на 240° и 360° .

к инверсионным поворотам. В структурной кристаллографии принята именно эта вторая система опорных операций симметрии; на ней основана номенклатура групп симметрии, характеризующих атомную структуру кристаллов. Применяется и совсем иной способ обозначения элементов симметрии; поворотные оси обозначаются цифрами 1, 2, 3..., отвечающими порядку оси, инверсионные оси обозначаются теми же цифрами с чертой $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$,... В частности, $\bar{1}$ — означает центр инверсии. Для плоскостей зеркального отражения принято обозначение m (хотя в принципе можно использовать и $\bar{2}$). Соотношение между двумя системами и способами обозначений выглядит очень просто:

$$C_1 = 1, C_2 = 2, C_3 = 3, C_4 = 4, C_6 = 6;$$

$$C_l = \bar{1}, C_S = \bar{2} = m, S_3 = \bar{6}, S_4 = \bar{4}, S_6 = \bar{3}.$$

Само понятие симметрии наиболее просто и без внутренних противоречий можно ввести следующим образом.

Нам известны только три действия, которые не изменяют взаимное расположение всех точек любой произвольно выбранной фигуры (тела): это перемещение фигуры как целого, ее инверсия (отражения в точке) и зеркальное отражение. Но, как было сказано, зеркальное отражение может быть сведено к комбинации из перемещения и инверсии. Поэтому можно ограничиться лишь двумя действиями — движением и инверсией как единственными простыми операциями, сохраняющими взаимное расположение (расстояния, углы и т. д.) всех точек любой фигуры. Эта констатация и служит основой для введения понятия симметрии.

Фигуру называют симметричной, если в результате определенного движения, инверсии или совместного проведения этих двух действий все ее точки совпадут с точками, характеризующими первоначальное положение фигуры. Действия, приводящие к самосовмещению фигуры, называют операциями симметрии*.

§ 5. Закрытые и открытые операции симметрии

Перечисленные операции симметрии называют *закрытыми*, поскольку они могут быть применены к ограниченному участку пространства.

Симметрические преобразования, свойственные только бесконечным по размерам фигурам, называют *открытыми* операциями симметрии. Таковыми являют-

* Если фигура совмещается со своим первоначальным положением только при повороте на 360° или после совершения полного колебания, то ее можно считать асимметричной или тривиально симметричной. Такой симметрией обладает любое тело. В теории групп симметрии соответствующая операция считается единичной операцией симметрии.

ся: простые переносы (трансляции), скользящее отражение и винтовые повороты. Так, например, бесконечная (в одном измерении) фигура, показанная на рис. 6, *a*, может быть самосовмещена переносами на расстоя-

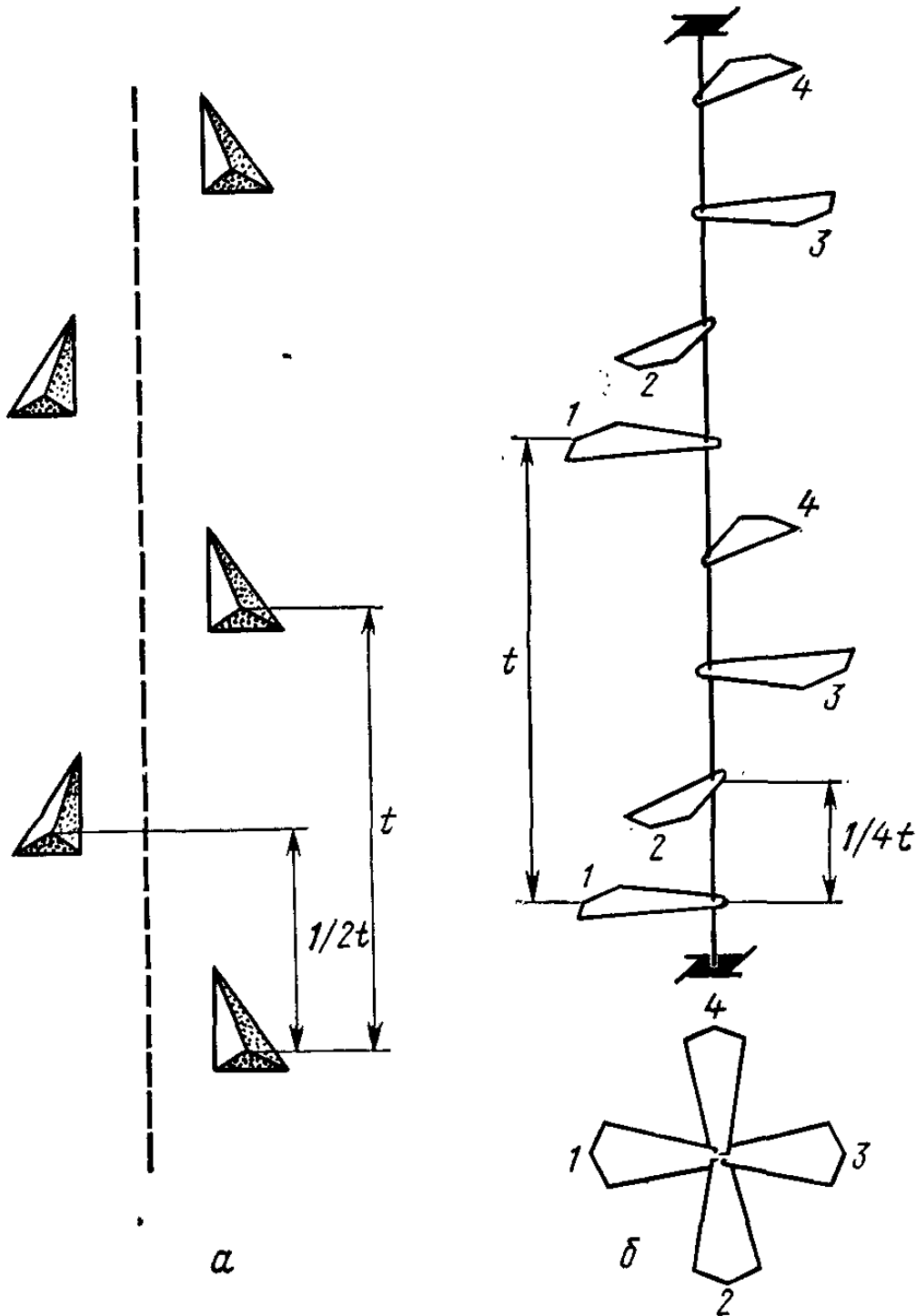


Рис. 6. Скользящее отражение (*a*) и винтовое вращение (*б*)

ния t или $2t$, $3t$ и т. д. или скользящим отражением (переносом, сопровождаемым отражением в плоскости, параллельной направлению переноса) со скольжением, равным $1/2t$, $3/2t$ и т. д. Фигура, изображенная на рис. 6, *б*, может быть совмещена как переносами на t , $2t$, ..., так и винтовым вращением, например поворотом на 90° , сопровождаемым смещением вдоль оси вращения на $1/4t$.

Понятно, что винтовые оси, так же как и поворотные или инверсионные, могут иметь разный *порядок* n в соответствии со значением делителя окружности ($360/n$), отвечающего минимальному углу поворота в операции симметрии.

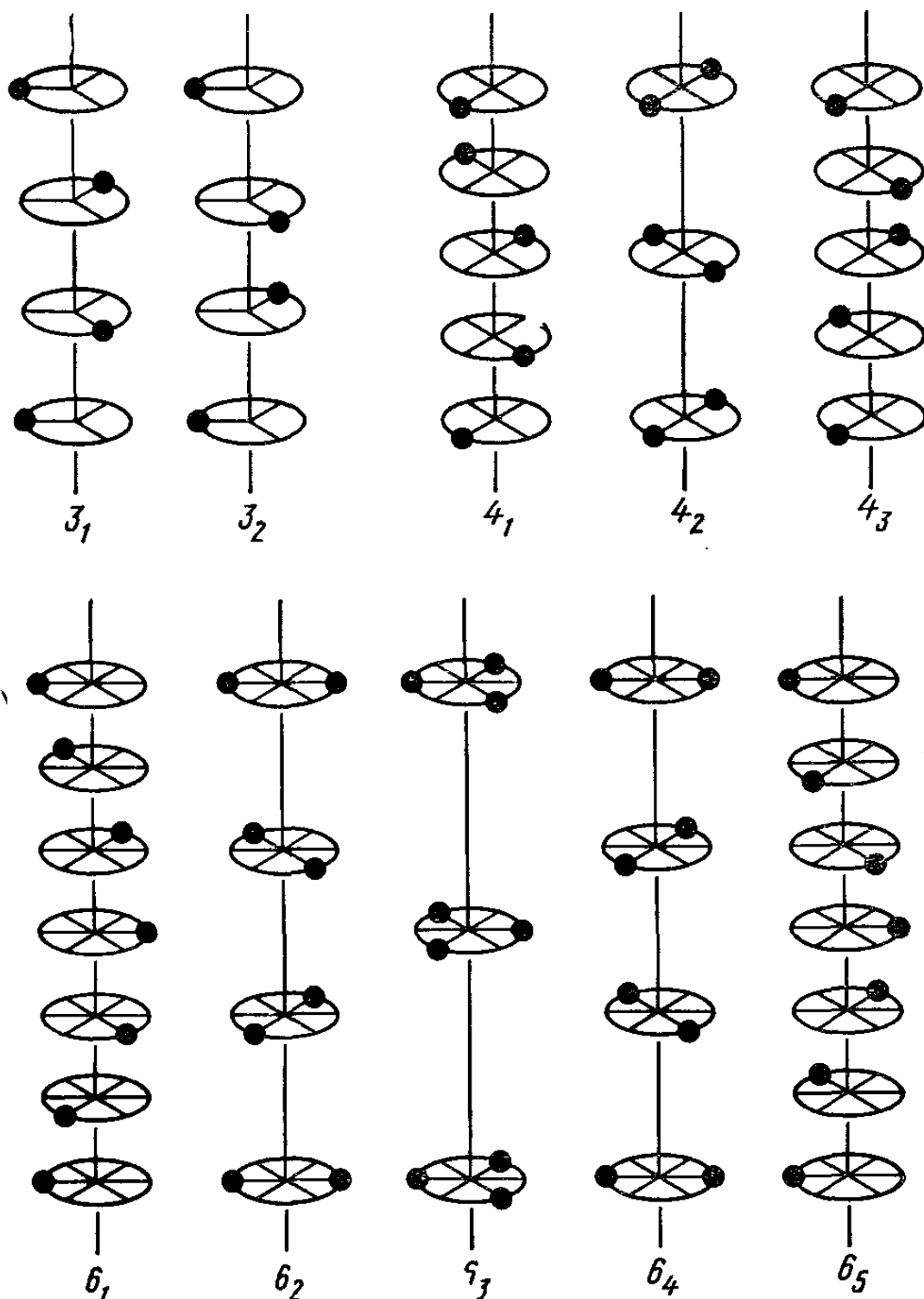


Рис. 1. Винтовые оси третьего, четвертого и шестого порядков

Оси винтового вращения (коротко — винтовые оси) обозначаются цифрами, отвечающими порядку оси, с цифровыми индексами: 2_1 — винтовая ось второго порядка; 3_1 и 3_2 — винтовые оси третьего порядка (право-

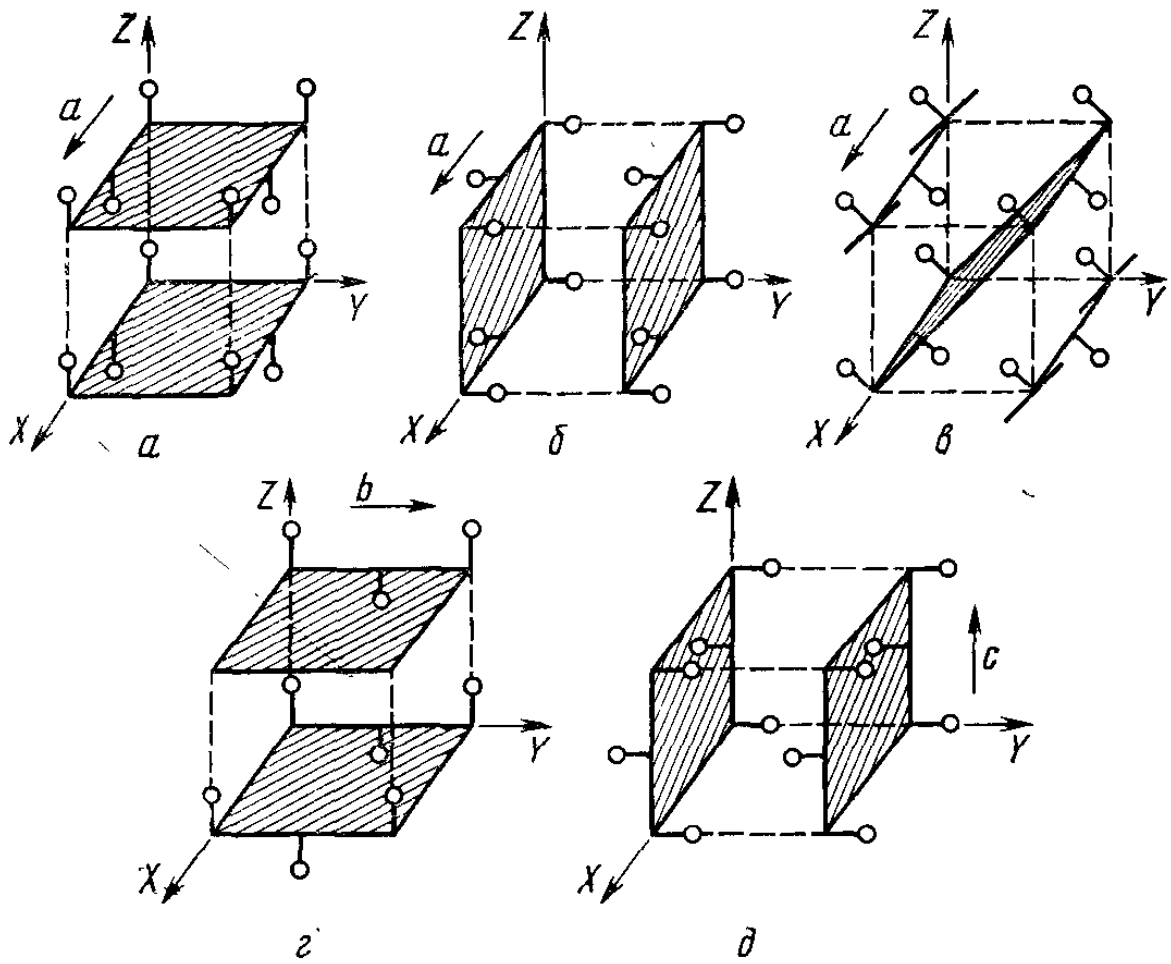


Рис. 8. Плоскости скользящего отражения с осевым скольжением:

a, б, в — *a*-скольжение; *г* — *b*-скольжение; *д* — *c*-скольжение

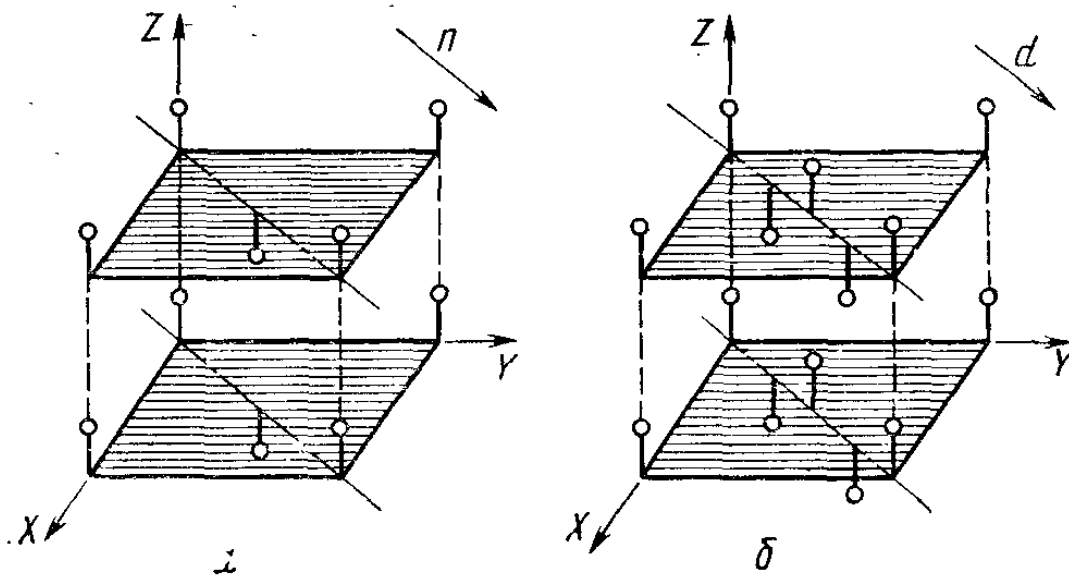


Рис. 9. Плоскости скользящего отражения с диагональным скольжением:

a — *n*-скольжение; *б* — *d*-скольжение

и левовращающая); $4_1, 4_2, 4_3$ — оси четвертого порядка; $6_1, 6_2, \dots, 6_5$ — оси шестого порядка. Индивидуальные особенности этих осей показаны на рис. 7.

Для плоскостей скользящего отражения, так же как и для плоскости зеркального отражения (m), применяются буквенные обозначения, разные в зависимости от направления скольжения: a означает скольжение вдоль оси X ; b — вдоль оси Y ; c — вдоль оси Z , n или d — по направлению диагонали в координатной плоскости элементарной ячейки. При этом безразлично, как ориентирована сама плоскость скольжения. Так, например, все три плоскости скользящего отражения, изображенные на рис. 8, $a, б, в$, обозначаются как a -плоскости (скольжения вдоль оси X).

Величина смещения при осевом скольжении всегда составляет половину трансляции вдоль оси, при диагональном скольжении она равна либо половине диагонали ячейки (n -плоскость), либо одной четвертой ее (d -плоскость) (рис. 9, $a, б$).

§ 6. Точечные и пространственные группы симметрии

Совокупность операций симметрии, которые можно выполнить на одной и той же фигуре, называют группой симметрии. Группы симметрии, составленные из одних закрытых операций, называются *точечными*. Точечные группы описывают все возможные случаи симметрии конечных фигур, в частности молекул. Группы симметрии, составленные как из закрытых, так и открытых операций, действующих во всех трех измерениях пространства, называют *пространственными*. Именно эти группы описывают все возможные случаи симметрии кристаллических структур.

Хотя специально мы не останавливаемся на правилах сопряжения разных элементов симметрии, обратим все же внимание на три наиболее важных случая, касающихся точечных групп симметрии.

1. Поворотная ось симметрии любого порядка (на рис. 10, a взята в качестве примера ось симметрии четвертого порядка) и перпендикулярная ей ось симметрии второго порядка порождают и другие оси симметрии второго порядка, также перпендикулярные главной оси; их число равно порядку главной оси.

2. Поворотная ось симметрии любого порядка (на рис. 10, б снова ось четвертого порядка) и параллельная ей плоскость зеркального отражения порождают и другие плоскости зеркального отражения, также параллельные главной оси; их число снова равно порядку главной оси.

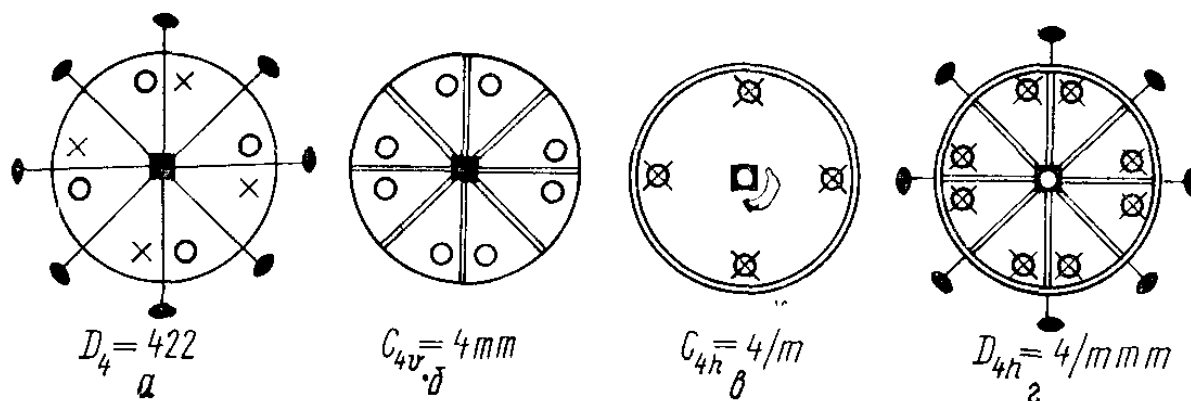


Рис. 10. Некоторые точечные группы на основе поворотной оси четвертого порядка.

Ось 4 (в центре рисунка) направлена перпендикулярно плоскости рисунка; двойные линии — плоскости зеркального отражения, одинарные — поворотные оси второго порядка. Кружки — фрагменты фигуры, расположенные над плоскостью проекции, кресттики — фрагменты фигуры под плоскостью проекции (на таком же расстоянии)

3. Поворотная ось симметрии четного порядка и перпендикулярная ей плоскость зеркального отражения порождают центр инверсии в точке их пересечения (рис. 10, в).

На рис. 10, г изображен случай, когда действуют одновременно все эти три правила.

В физической химии, в частности в молекулярной спектроскопии, для обозначения точечных групп применяется символика, введенная Шенфлисом. Точечные группы, содержащие операции только одной поворотной оси, обозначаются буквой C с индексом, показывающим порядок оси (например, C_3 -группа, включающая только повороты на 120° , 240° , 360°). Точечные группы с единственной зеркально-поворотной осью n -го порядка обозначаются через S_n . Группы с дополнительными осями симметрии второго порядка, перпендикулярными главной оси, обозначаются буквой D с индексом, показывающим порядок главной оси. Наличие плоскости зеркального отражения, перпендикулярной главной оси, передается индексом h ; а плоскостей, параллельных главной оси, — индексом v и т. д. Например, D_4 — группа с поворотной осью четвертого порядка и перпендикулярными ей осями второго порядка; C_{4v} — группа с по-

воротной осью четвертого порядка и параллельными ей плоскостями зеркального отражения; C_{4h} — группа с той же главной осью и перпендикулярной ей плоскостью зеркального отражения; D_{4h} — группа с поворотной осью четвертого порядка, перпендикулярными ей осями второго порядка и перпендикулярной ей плоскостью зеркального отражения (и, как следствие, с плоскостями отражения, параллельными главной оси, и центром инверсии в общей точке пересечения остальных элементов симметрии).

В структурной кристаллографии принята совсем иная система обозначения точечных групп, основанная на приведенных выше обозначениях элементов симметрии. Точечные группы, содержащие операции только одной поворотной оси, обозначаются, как и сами элементы симметрии, цифрами 1, 2, 3, 4, ...; группы с единственной инверсионной осью — цифрами с черточками $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, ... Здесь $\bar{1}$ — группа только с центром инверсии; $\bar{2}$ — группа с единственной плоскостью симметрии; для нее предпочтительно обозначение m . Группы с осями симметрии второго порядка, перпендикулярными главной оси, обозначаются цифрами, стоящими подряд (например, 422 соответствует D_4). Добавление к главной оси плоскостей, ей параллельных, обозначается дополнением символа буквами m , стоящими подряд за цифрой (например, 4 mm соответствует C_{4v}), а добавление плоскости, перпендикулярной главной оси, обозначается буквой m , стоящей за косой чертой (например, 4/ m соответствует C_{4h}). Присутствие плоскостей симметрии как перпендикулярной оси, так и параллельных ей обозначается дополнением символа оси буквой m , стоящей за косой чертой, и буквами m , следующими вслед за ней (например, 4/ mmm соответствует D_{4h}). Во всех случаях первая из букв, обозначающих плоскости, относится к плоскости, перпендикулярной главной оси.

Эта вторая система обозначений легко распространяется и на пространственные группы симметрии. Требуется лишь заменить (там, где это нужно) обозначение поворотных осей 2, 3, 4, ... на обозначения винтовых осей 2_1 , 3_1 (или 3_2), 4_1 (или 4_2 , или 4_3) и т. д., а плоскостей зеркального отражения m на обозначения плоскостей скользящего отражения a , b , c , n или d . Более детально эта символика рассматривается в одном из следующих разделов.

§ 7. Взаимодействие трансляций и других операций симметрии

Хорошо известно, что требование групповой замкнутости операций симметрии приводит к определенным ограничениям в возможных комбинациях и взаимных ориентациях закрытых элементов симметрии конечных фигур. Это, в частности, было видно на только что рассмотренных примерах.

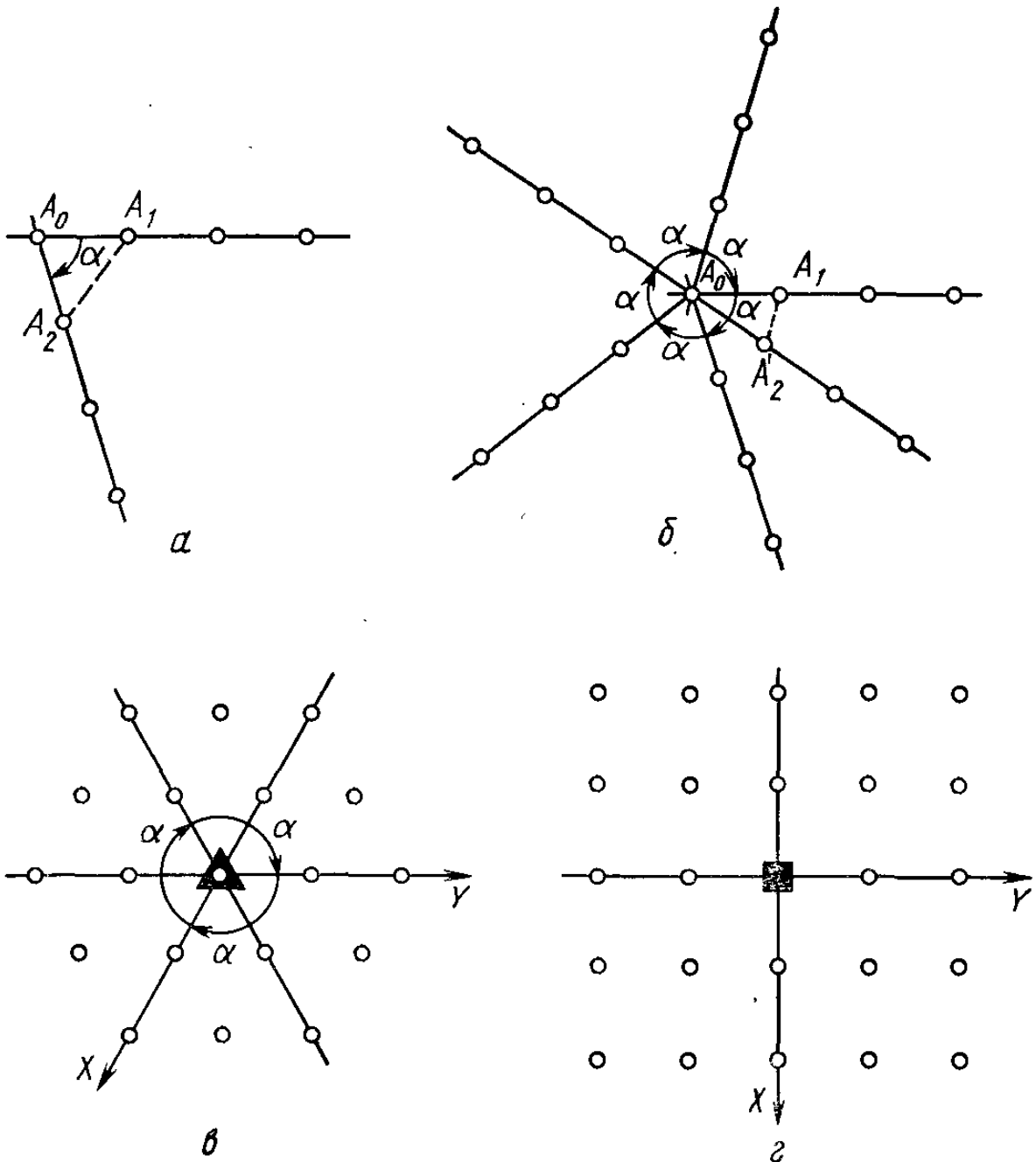


Рис. 11. К теореме о невозможности существования в кристалле осей пятого и выше шестого порядков

Те же ограничения действуют и по отношению к открытым элементам симметрии бесконечных фигур. Но помимо этого взаимодействие трансляций с другими операциями симметрии приводит к дополнительным огра-

ничениям двух типов 1) трансляционная группа ограничивает возможный набор осей симметрии разных порядков; 2) любые операции симметрии, кроме простой инверсии, накладывают ограничения на геометрию (метрику) трансляционной группы.

Рассмотрим эти ограничения более подробно.

Возможные оси симметрии пространственной группы. Поскольку трехмерная система переносов является обя-

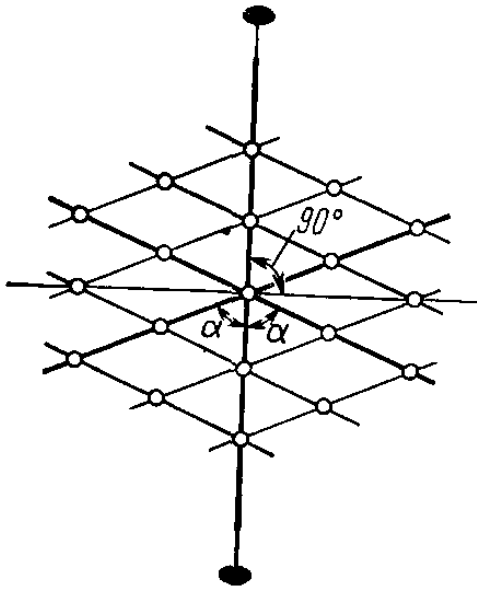


Рис. 12. Геометрия решетки кристалла в присутствии осей второго порядка

зательным свойством всякого кристалла, в кристалле возможны только такие (другие) элементы симметрии, которые не уничтожают его трансляционные свойства. Можно показать, что этим свойством обладают только оси 1, 2, 3, 4 и 6-го порядков. Это означает, что пространственных групп с осями пятого порядка или с любыми осями выше шестого порядка существовать не может. Сказанное, естественно, относится к поворотным, инверсионным и винтовым осям.

Теорема о невозможности существования в кристалле осей пятого и выше шестого порядков доказывается довольно просто.

Пусть два узловых ряда, пересекающихся в точке A_0 (рис. 11, а), определяются одним и тем же межузловым расстоянием, минимальным для узловой сетки, в которой лежат оба ряда ($A_0A_1 = A_0A_2 = a_{\min}$). Тогда в треугольнике $A_0A_1A_2$ сторона A_1A_2 не может быть меньше, чем A_0A_1 ($A_1A_2 \geq a_{\min}$), а следовательно, $\alpha \geq 60^\circ$. Это означает, что перпендикулярно сетке нельзя расположить ось симметрии выше шестого порядка. Сказанное относится и к инверсионным осям. Доказательство легко распространить и на винтовые оси.

Запрещенными оказываются и оси пятого порядка. Действительно, если повернуть исходный узловой ряд на угол $360/5 = 72^\circ$ и учесть, что всякий узловой ряд бесконечен в обоих направлениях, то окажется, что «трижды повернутый» ряд образует с исходным угол в 36° (рис. 11, б), что приводит к соотношению $A_1A_2 < a_{\min}$. Ось третьего порядка всем требованиям удовлетворяет (рис. 11, в). Не встречаются возражений и оси 2-го, 4-го и 6-го порядков (на рис. 11, г приведена решетка с осями четвертого порядка).

Метрика решетки кристалла. На рис. 12 показана ось 2 и проведен некий узловой ряд решетки, образующий с осью угол α . Поворотная симметрия требует су-

ществования эквивалентного ряда, повернутого относительно первого на 180° . Второй ряд образует с осью такой же угол α . Проведя все узловые ряды, параллельные первому и все узловые ряды, параллельные второму, мы легко убеждаемся, что в узловой сетке, построенной на этих двух рядах, должны также существовать ряды, перпендикулярные и параллельные оси симметрии. Этот результат — общий для любых осей симметрии, начиная с осей второго порядка.

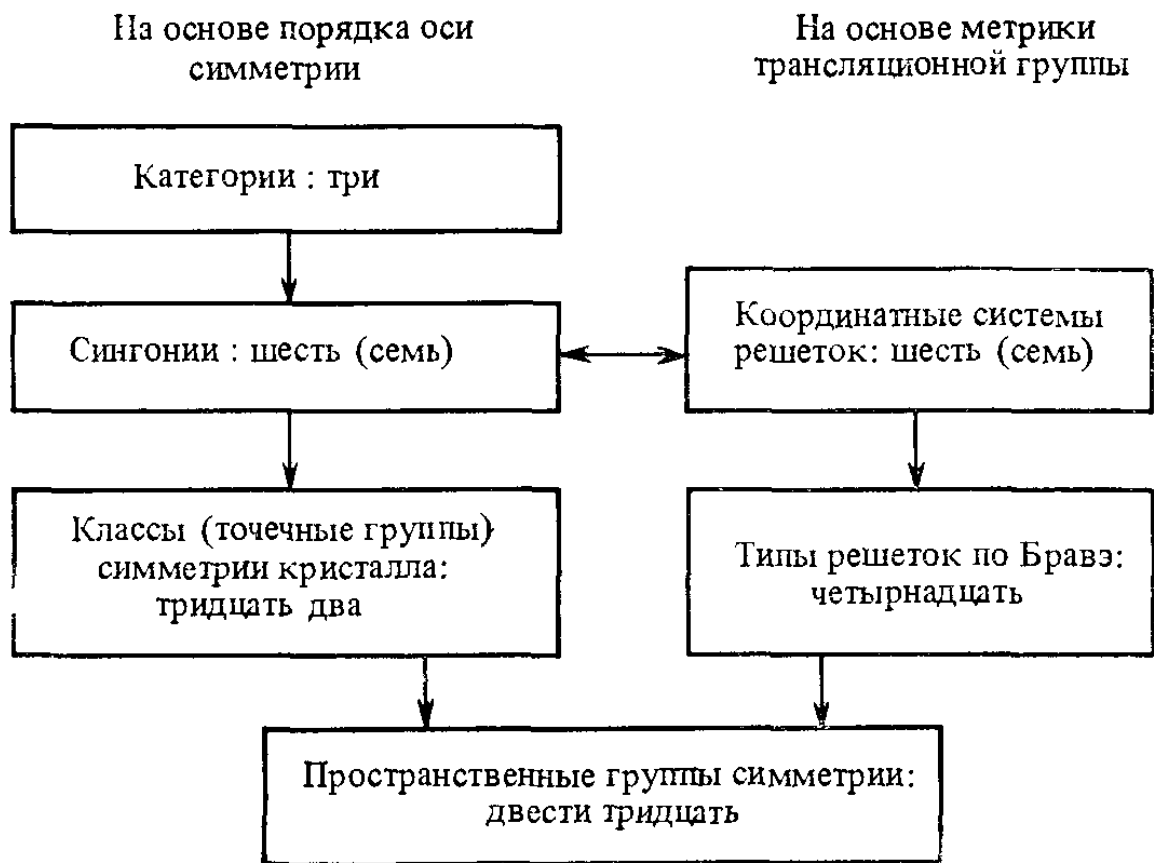
Оси симметрии высших порядков, начиная с третьего, приводят к фиксации не только угловых, но и размерных параметров решетки. Действительно, самосовмещение фигуры при повороте на 120° , 90° или 60° требует эквивалентности узловых рядов, повернутых относительно друг друга на указанный угол (см. рис. 11). Эквивалентность означает равенство кратчайших трансляций в таких рядах.

§ 8. Классификационная схема пространственных групп симметрии

Из сказанного выше следует, что операции симметрии, возможные в кристаллическом пространстве, образуют друг с другом лишь строго определенные комбинации, число которых конечно. С другой стороны, такие комбинации достаточно разнообразны, поскольку в сочетаниях могут участвовать как закрытые, так и открытые операции симметрии.

Заслуга вывода всех возможных пространственных групп симметрии принадлежит акад. Е. С. Федорову. В 1890 г., задолго до первых работ по экспериментальному исследованию кристаллических структур, он показал, что существует всего 230 различных пространственных групп, и определил специфику каждой из них.

При столь большом наборе различных групп симметрии их естественно разбить на определенные семейства групп, родственных по тому или иному признаку. В качестве определяющего признака принято использовать либо порядок оси (безразлично какой — поворотной, инверсионной или винтовой), либо метрику трансляционной группы. Соответственно этому возникают два независимых потока классификационных подразделений, представленные ниже.



Сверху вниз идет детализация признаков. Если двигаться снизу вверх, можно сказать, что каждый класс симметрии объединяет некоторое число пространственных групп, каждая сингония — определенное число классов, каждая категория — определенное число сингоний. То же относится, в принципе, и к правому потоку. Двусторонняя стрелка между сингониями слева и координатными системами справа означает, что эти два понятия по содержанию очень близки, хотя и не полностью совпадают (см. ниже § 9 и 10).

§ 9. Классы симметрии, сингонии и категории

В теории симметрии кристаллического пространства существует понятие *сходственных* элементов симметрии. Таковыми являются поворотные и винтовые оси одного и того же порядка, плоскости зеркального и плоскости скользящего отражения. Понятие сходственности можно распространить и на группы симметрии: сходственны все пространственные группы, различающиеся лишь частичной или полной заменой закрытых элементов симметрии на сходственные им открытые элементы.

Если во всех сходственных пространственных группах произвести полную замену всех открытых элементов симметрии на закрытые и перенести их в общую точку пересечения, то получим одну и ту же точечную группу

симметрии. Полученная таким преобразованием группа называется *классом симметрии* или точечной группой симметрии кристалла. Класс симметрии можно рассматривать как подразделение, объединяющее все сходственные пространственные группы.

Важность этого понятия связана с тем, что симметрия кристалла определяет и симметрию проявления самых разнообразных физических свойств. Но макрофизические свойства, такие, как электрическая проводимость, упругость и др., относятся не к отдельным атомам или атомным рядам, а к кристаллу в целом, и определяются не пространственной группой симметрии кристалла, а его классом симметрии — той точечной группой, которая получится, если все открытые элементы симметрии заменить сходственными закрытыми и перенести в общую точку пересечения.

Всего существует 32 класса симметрии. В левой части табл. 1 указаны их символы и количество пространственных групп, объединяемых в каждый класс симметрии.

Дальнейшие классификационные объединения точечных групп в более крупные семейства строятся по сугубо формальному признаку. Сингония кристалла определяется порядком и числом осей симметрии, присутствующих в точечной группе. Если в точечной группе имеется лишь поворотная или инверсионная ось первого порядка, то кристалл относят к *триклинной сингонии**. Если кроме осей первого порядка имеются только оси второго порядка, то точечные группы относятся либо к *моноклинной*, либо к *ромбической сингонии*. При этом моноклинная сингония объединяет классы с одной поворотной осью второго порядка, с одной инверсионной осью второго порядка или с одной поворотной и одной инверсионной осью при совпадении их по направлению**. Ромбическая (или ортогональная***) сингония объединяет те классы, в которых присутствует несколь-

* Фактически сюда относятся только две точечные группы: полностью асимметричная $\bar{1}$ и centrosymmetric $\bar{1}$ и соответственно только две пространственные группы: в одной отсутствуют какие-либо элементы симметрии, кроме трансляционных осей, в другой — присутствуют только центры инверсии и трансляционные оси.

** Поскольку инверсионная ось $\bar{2}$ адекватна перпендикулярной ей плоскости зеркального отражения, последний случай означает комбинацию из поворотной оси 2 и перпендикулярной ей плоскости m ; равнодействующий элемент симметрии — центр инверсии $\bar{1}$ в точке их пересечения.

*** В западной литературе принят термин *орторомбическая сингония*.

Таблица 1. Распределение пространственных групп по классам симметрии, сингониям и категориям

Точечные группы (классы) симметрии	Число пространственных групп	Сингония	Голоэдрическая точечная группа	Число пространственных групп	Категория	Число пространственных групп
1 $\bar{1}$	1 1	Триклинная	$\bar{1}$	2	Низшая	74
2 m $2/m$	3 4 6	Моноклидная	$2/m$	13		
$mm2$ 222 mmm	22 9 28	Ромбическая	mmm	59		
4 $\bar{4}$ $4/m$ $4mm$ 422 $\bar{4}2m$ $4/mmm$	6 2 6 12 10 12 20	Тетрагональная	$4/mmm$	68		
3 $\bar{3}$ $3m$ 32 $\bar{3}m$	4 2 6 7 6	Гексагональная (тригональная подсингония)	$6/mmm^*$	25	Средняя	120
6 $\bar{6}$ $6/m$ $6mm$ 622 $\bar{6}m2$ $6/mmm$	6 1 2 4 6 4 4	Гексагональная (гексагональная подсингония)	$6/mmm$	27		
23 $m\bar{3}$ 432 $\bar{4}3m$ $m\bar{3}m$	5 7 8 6 10	Кубическая	$m\bar{3}m$	36	Высшая	36

* $\bar{3}m$, если тригональную подсингонию выделить как самостоятельную сингонию.

ко осей симметрии второго порядка, разных по ориентации (взаимно перпендикулярных — в соответствии с правилами взаимодействия элементов симметрии). В том случае, когда в состав точечной группы входит одна ось симметрии четвертого порядка (безразлично, поворотная или инверсионная), группу относят к *тетрагональной* сингонии. Если в состав группы входит одна ось третьего или шестого порядка, то группа относится к *гексагональной* сингонии. В последней выделяют две подсингонии: *тригональную* (главная ось симметрии — ось третьего порядка) и собственно *гексагональную* (главная ось симметрии шестого порядка). Наконец, если в составе точечной группы имеется несколько осей высшего порядка (выше второго порядка), то такие группы относят к *кубической* сингонии.

Распределение точечных групп по сингониям приведено в табл. 1. Все группы, относящиеся к одной и той же сингонии, являются подгруппами одной из них. В триклинной сингонии это группа $\bar{1}$, моноклинной $2/m$, ромбической mmm , тетрагональной $4/mmm$, гексагональной $6/mmm$, кубической $m\bar{3}m$. Такая группа высшей симметрии в данной сингонии называется *голоэдрической*.

В свою очередь сингонии объединяют в категории: низшую, среднюю и высшую. Здесь основным признаком является число осей высшего порядка. К *низшей* категории относят триклинную, моноклинную и ромбическую сингонию (осей высшего порядка нет). К *средней* — тетрагональную и гексагональную сингонию (оси высшего порядка ориентированы лишь в одном направлении пространства), к *высшей* — кубическую сингонию.

§ 10. Координатные системы и метрика решеток

Как отмечалось выше, для задания решетки кристалла в общем случае необходимо указать три векторных параметра \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} или шесть скалярных: размеры трансляций a , b , c вдоль выбранных осей и углы между их направлениями α , β , γ . Любая ось симметрии (кроме оси первого порядка) вызывает, как известно, существование узловых рядов, параллельных и перпендикулярных этой оси. Обычно именно такие узловые ряды выбирают в качестве координатных осей кристаллической решетки (см. ниже), а это означает, что по крайней ме-

ре два из трех угловых параметров α , β , γ элементарной ячейки должны быть равны 90° . Кроме того, оси высших порядков уравнивают по величине те из трех осевых параметров a , b , c , которые лежат в плоскости, перпендикулярной главной оси, или располагаются равнонаклонно к ней. Таким образом нетрансляционные элементы симметрии, фиксируя углы между осями и уравнивая размеры трансляций, уменьшают число независимых параметров решетки. Можно показать, что эти взаимосвязи между параметрами решетки имеют одинаковый характер для всех пространственных групп (и, соответственно, классов симметрии) одной и той же сингонии. Лишь в гексагональной сингонии замена оси симметрии шестого порядка на ось третьего порядка создает дополнительную возможность для кристаллов тригональной подсингонии (см. § 11). Поэтому возникает всего семь разных по метрике решеток: по одной для каждой сингонии и дополнительно вторая для тригональных кристаллов.

Для описания метрики этих решеток требуется условиться об общих правилах выбора координатных осей в кристаллах. Имеется довольно много разных формулировок этих правил, но, к сожалению, ни одна из них не охватывает все случаи в виде единого положения, а включает несколько соподчиненных правил и требует отдельных дополнительных оговорок для определенных случаев симметрии.

Поэтому предпочтительно не обсуждать этот вопрос, а оговорить способ проведения кристаллографических координатных осей для решеток каждой сингонии по отдельности. Соответствующие требования сформулированы в табл. 2 в колонке «Выбор осей». Так, например, в пространственных группах, относящихся к ромбической сингонии, всегда содержащих взаимно перпендикулярные поворотные, винтовые или инверсионные оси второго порядка, координатные оси направляются параллельно этим элементам симметрии. Следовательно, в группах ромбической сингонии кристаллографическая координатная система всегда ортогональна. То же относится, естественно, и к группам с более высокой симметрии — средней и высшей категории. Наоборот, в группах моноклинной сингонии ось симметрии 2 , 2_1 или 2 (т. е. m) фиксирует направление только одной из кристаллографических осей. Две другие располагаются в узловой сетке решетки, перпендикулярной оси сим-

Т а б л и ц а 2. Координатные системы, метрика решеток кристаллов разных сингоний и типы решеток по Бравэ

Название сингонии	Выбор осей *	Независимые параметры решеток	Фиксируемые параметры и взаимосвязь между параметрами	Типы решеток
Триклинная	X, Y, Z — любые ряды с $\min V_{abc}$	$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	—	P
Моноклинная	$Z \perp$ установка: $Z \parallel 2$ или $\bar{2}$; $X, Y \perp 2$ или $\bar{2}$ с $\min S_{ab}$	a, b, c, γ	$\alpha = \beta = 90^\circ$	$P, B(A)$
Ромбическая	Y -установка: $Y \parallel 2$ или $\bar{2}$; $X, Z \perp 2$ или $\bar{2}$ с $\min S_{ac}$	a, b, c, β	$\alpha = \gamma = 90^\circ$	$P, C(A)$
Тетрагональная	$X, Y, Z \parallel 2$ или $\bar{2}$	a, b, c	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$P, C(A, B), I, F$
Гексагональная (включая тригональную подсингонию)	$Z \parallel 4$ или $\bar{4}$; $X, Y \perp 4$ или $\bar{4}$; $X \perp Y$ с $\min S_{ab}$	a, c	$a = b$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I
Тригональная подсингония, дополнительная **	$Z \parallel 3, \bar{3}, \bar{6}$ или 6 ; $X, Y \perp 3, \bar{3}, \bar{6}$, или 6 ; $\angle X, Y = 120^\circ$ с $\min S_{ab}$	a, c	$a = b$; $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	P
Кубическая	X, Y, Z одинаково наклонены к 3 ; $\angle(X, Y) = \angle(X, Z) = \angle(Y, Z) = \min V_{abc}$	a, α	$a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma$	R
	$\bar{4}X, Y, Z \parallel 2, \bar{4}$ или 4 ; $X \perp Y \perp Z$	a	$a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, F

* Условные обозначения: \parallel — знак параллельности; \perp — знак перпендикулярности; V_{abc} — объем, S_{ab} — площадь гранн ab , S_{ac} — площадь грани ac элементарной ячейки.

** См. рис. 14, e , где параметры ромбоэдрической решетки обозначены как a_R и a_R .

метрии (параллельной плоскости симметрии). Выбор узловых рядов этой сетки, принимаемых за координатные оси, вообще говоря, неоднозначен. Требуется лишь, чтобы наименьшие трансляции вдоль этих рядов образовали пустой параллелограмм (параллелограмм, в площади которого нет дополнительных узлов).

Для групп триклинной сингонии, где вообще нет осей симметрии (не считая 1 или $\bar{1}$), выставляется лишь одно требование: примитивности (пустотности) параллелепипеда, построенного на кратчайших трансляциях вдоль узловых рядов, выбранных за координатные оси*.

Взаимосвязь между параметрами решетки a, b, c , α, β, γ , возникающая в кристаллах, относящихся к кристаллам разных сингоний, представлена в табл. 2.

§ 11. Типы решеток Бравэ

Введение специальных правил выбора координатных осей в кристаллах каждой сингонии означает, естественно, отказ от первоначального постулата, гарантировавшего отсутствие узлов решетки внутри параллелепипеда, построенного на наименьших трансляциях, взятых за основные направления**. Коль скоро координатные оси выбирают по направлениям осей симметрии, может случиться, что узлы решетки попадут и внутрь элементарной ячейки или на ее грани. Симметрия структуры (рис. 13) требует, чтобы оси X и Y были выбраны по двум взаимно перпендикулярным осям симметрии; это определяет прямоугольную форму грани ab элементарной ячейки. Между тем трансляционно равноценные фигуры располагаются в структуре не только в вершинах элементарных ячеек, но и в центрах их граней ab .

Если узлы решетки располагаются только в вершинах элементарных ячеек, то ячейку (и решетку в це-

* Впрочем, для двух осей в кристаллах моноклинной сингонии и всех трех осей кристаллов триклинной сингонии часто выставляют одно из двух дополнительных ограничений: 1 — оси выбираются так, чтобы при соблюдении остальных требований углы между ними были возможно ближе к прямым; 2 — оси выбираются так, чтобы они отвечали минимальным по размеру трансляциям (трем некомпланарным — в триклинной сингонии, двум перпендикулярным заданной третьей, — в моноклинной сингонии).

** Теперь это требование сохраняет силу только для групп, относящихся к триклинной сингонии.

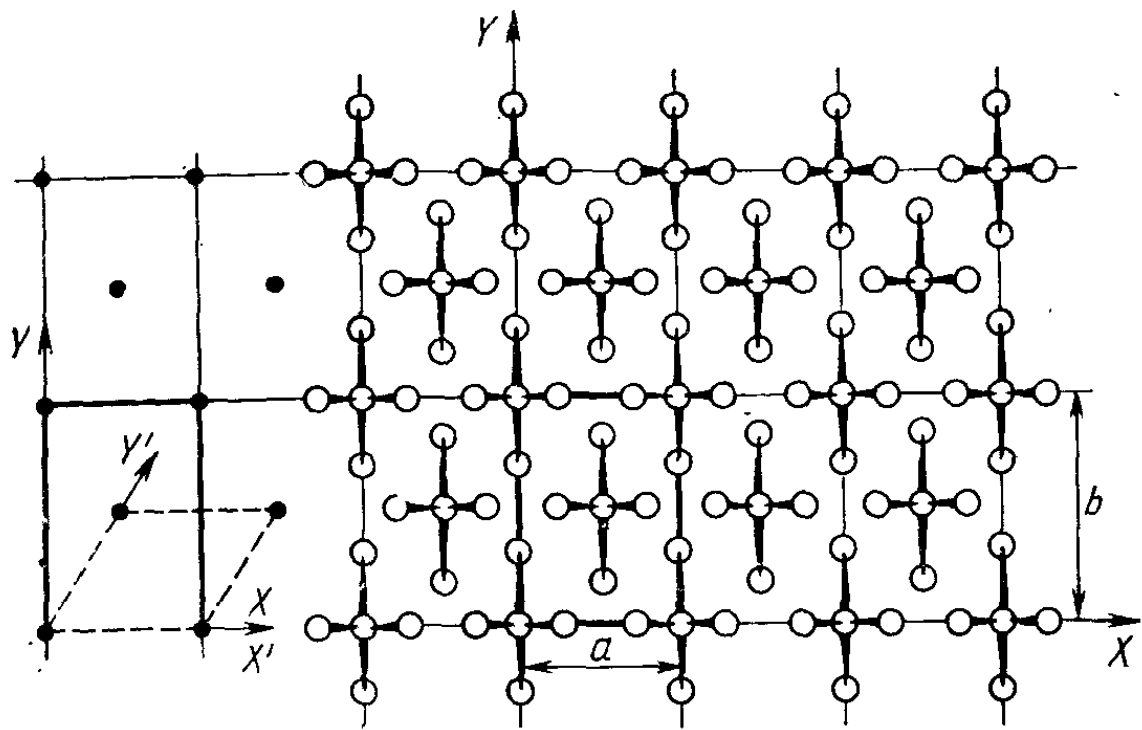


Рис. 13. Выбор координатных осей и элементарной ячейки в структуре с взаимно перпендикулярными плоскостями зеркального отражения

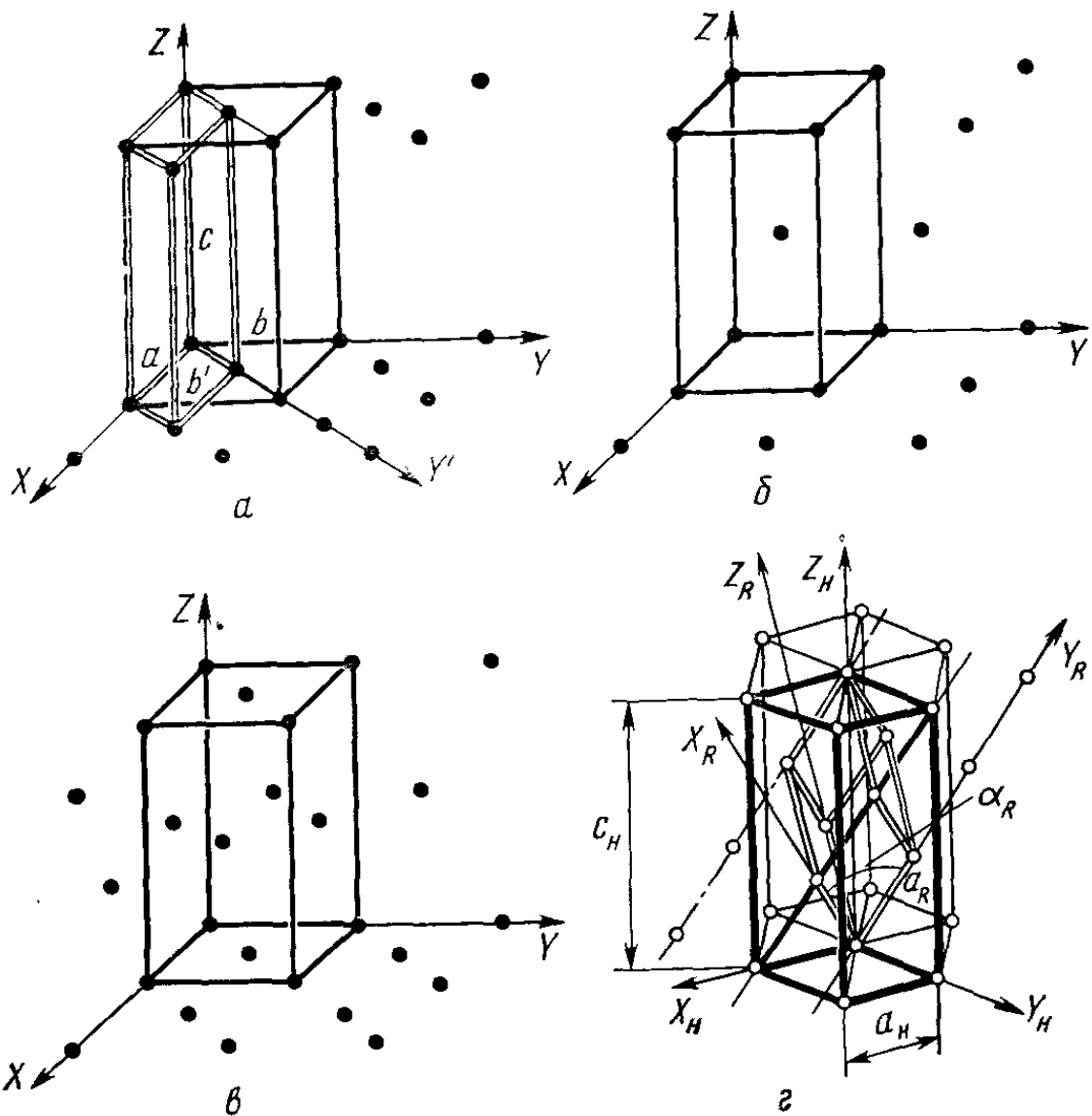


Рис. 14. Различные случаи центрировки решеток

лом) называют *примитивной*. При наличии трансляций, совмещающих вершины ячеек с точками внутри или на гранях ячеек, решетка считается *непримитивной* (центрированной). В рассмотренном примере решетка центрирована в координатной плоскости XU (рис. 14, а).

Правила, определяющие выбор координатных систем в группах разных сингоний, по-разному ограничивают и способы центрировки их решеток. В триклинной сингонии в качестве осей можно выбрать любые некопланарные узловые ряды, лишь бы объем получаемой ячейки был минимален. Поэтому триклинная решетка всегда примитивна. В моноклинной сингонии жестко зафиксировано направление лишь одной из осей, и в зависимости от размещения узлов решетки относительно этой оси она может оказаться либо примитивной, либо бокоцентрированной. В ромбической сингонии строго определены направления всех трех осей: решетка может быть как примитивной, так и базоцентрированной, объемно-центрированной или гранецентрированной (рис. 14, а, б, в). В группах тетрагональной сингонии оси X и U всегда выбираются так, чтобы квадратное основание ячейки не содержало центрирующих узлов. Поэтому тетрагональная решетка может быть только примитивной или объемно-центрированной, но не базоцентрированной или гранецентрированной. В группах гексагональной сингонии, содержащих оси шестого порядка, возможна лишь примитивная (гексагональная) решетка, а в группах, содержащих оси только третьего порядка (тригональная подсингония), сверх того и ромбоэдрическая решетка (рис. 14, г). В кристаллах кубической сингонии разрешены примитивная, объемно- и гранецентрированные решетки. Как видно из этого перечисления, с учетом сингонии и способа центрировки возможно всего 14 различных типов решеток. Их называют *решетками Бравэ*.

В ромбоэдрической решетке за оси выбираются три узловых ряда, равнонаклонные к оси симметрии третьего порядка, создающие примитивную элементарную ячейку в форме ромбоэдра $a=b=c$ и $\alpha=\beta=\gamma$ (рис. 14, г). Оси ромбоэдрической координатной системы обозначены на рисунке через X_R, Y_R, Z_R , два независимых параметра решетки — через a_R и α_R . Но ту же решетку можно описать и в гексагональной системе координат (оси X_H, Y_H, Z_H , параметры решетки a_H, c_H). Гексагональная элементарная ячейка в этом случае не-

примитивна, она содержит два узла на телесной диагонали на высотах $\frac{1}{3}$ и $\frac{2}{3}$ по Z . Поэтому ромбоэдрическую решетку часто называют и гексагональной дважды центрированной.

Для различных случаев центрировки ячеек применяются соответствующие обозначения: P — примитивная решетка; A , B , C — решетки, центрированные по координатным плоскостям (YZ , XZ и XY соответственно);

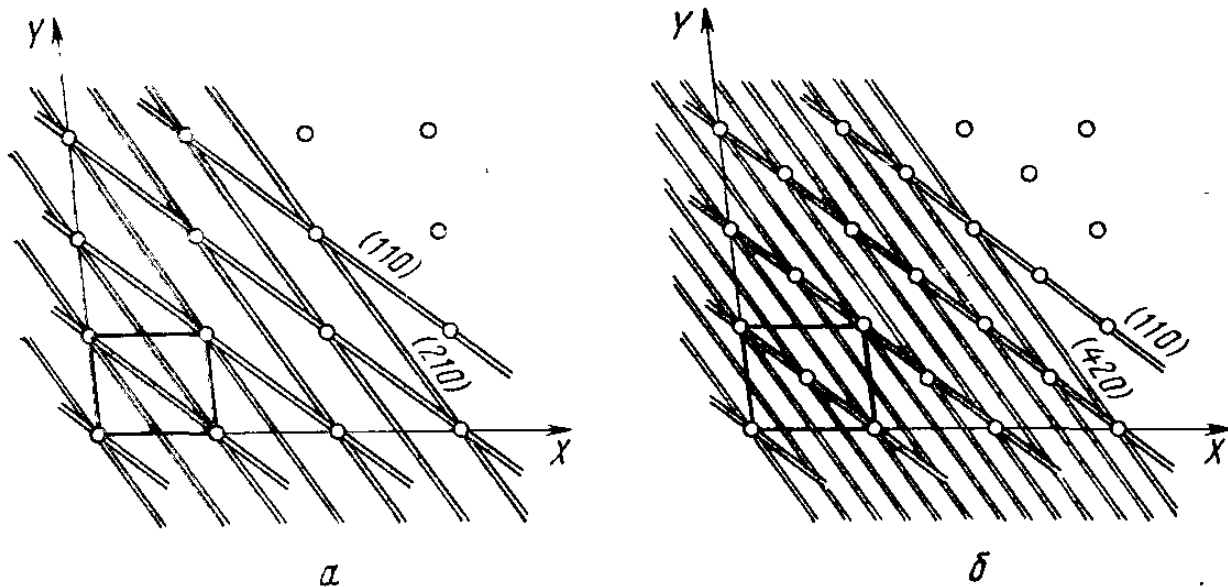


Рис. 15. Серии узловых сеток в примитивной (а) и центрированной (б) решетках

обычно их называют базо- или бокоцентрированными решетками; F — гранецентрированная решетка; I — объемно-центрированная решетка; R — ромбоэдрическая или дважды центрированная гексагональная решетка.

Эти обозначения применительно к решеткам разных сингоний приведены в табл. 2.

Индексы узловых сеток в непримитивных решетках. По определению, индексы узловых сеток h , k и l равны числу частей, на которые данная серия сеток разбивает ребра элементарной ячейки: a , b и c . Выше (см. § 2) было показано, что в примитивной решетке целые числа h , k , l не могут иметь общего множителя. В непримитивных решетках дело обстоит иначе.

На рис. 15 изображены примитивная решетка и решетка, центрированная по плоскости XY (C -центрировка). Сетки (110) проходят одновременно и через узлы в вершинах ячеек, и через центрирующие узлы, поэтому они располагаются одинаково часто и в примитивной, и в C -решетке. Сетки (210), проведенные через узлы в вершинах, не пересекают центрирующих узлов.

В С-решетке возникают дополнительные «вставные» сетки, так что ребра ячейки a и b делятся уже не на 2 и 1 части, а на 4 и 2 части соответственно. По определению, индексы (210) здесь заменяются на (420).

Нетрудно проверить, что в данном примере индексы (hkl) любой серии сеток должны удовлетворять условию $h+k=2n$ и не содержать других общих множителей.

Правила, фиксирующие значения индексов серий сеток в решетках разного типа, приведены во второй колонке табл. 3*.

Таблица 3. Индексы серий узловых сеток и дифракционные индексы в решетках разного типа

Тип решетки	Индексы серий узловых сеток (hkl)	Дифракционные индексы hkl («правила погасаний»)
Примитивная P	h, k, l не имеют общего множителя	h, k, l — любые целые числа
Объемно-центрированная I	$h+k+l=2n^*$	$h+k+l=2n$
Базоцентрированная B	$h+k=2n^*$	$h+k=2n$
A	$h+l=2n^*$	$h+l=2n$
	$k+l=2n^*$	$k+l=2n$
Гранецентрированная F	$h+k=2n^*$	$h+k=2n$,
	$h+l=2n^*$	$h+l=2n$ или иначе**
	$k+l=2n^*$	$k+l=2n$

* Других общих множителей нет.

** Все три индекса четные или все три нечетные.

§ 12. Графическое изображение пространственных групп симметрии

Совокупность элементов симметрии, образующих пространственную группу, их ориентацию и взаимное смещение в пространстве, удобнее всего показать графически в виде проекции на одну из граней элементарной ячейки трансляционной группы.

Понятно, что способ изображения каждого элемента симметрии зависит от того, располагается ли он пер-

* Доказательство существования этих правил см., например, в кн.: Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ. Т. I. Изд-во МГУ, 1964, с. 268—269.

пендикулярно, параллельно или наклонно к плоскости проекции. На рис. 16 даны условные изображения осей симметрии разных порядков, как поворотных, так и инверсионных и винтовых: в верхнем ряду — оси, ориентированные перпендикулярно плоскости чертежа, в сред-

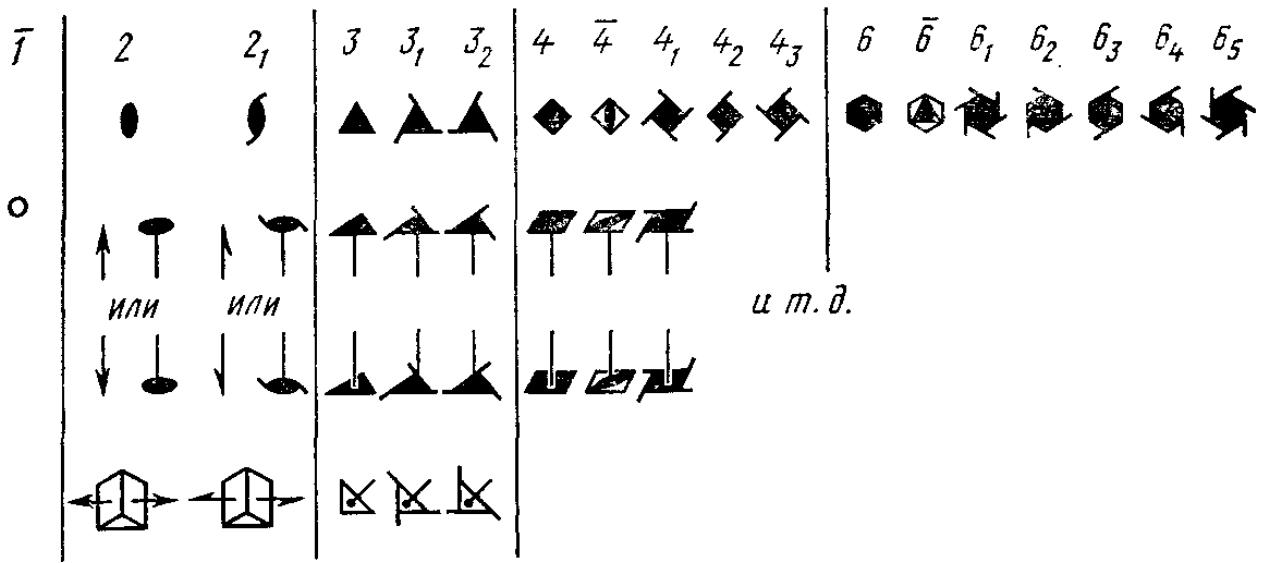


Рис. 16. Изображение осей симметрии на чертежах

нем — расположенные параллельно плоскости чертежа. В нижнем ряду приведены примеры изображения осей, наклоненных по отношению к плоскости проекции. Слева на рисунке (в виде маленького кружка) показано условное изображение центра инверсии.

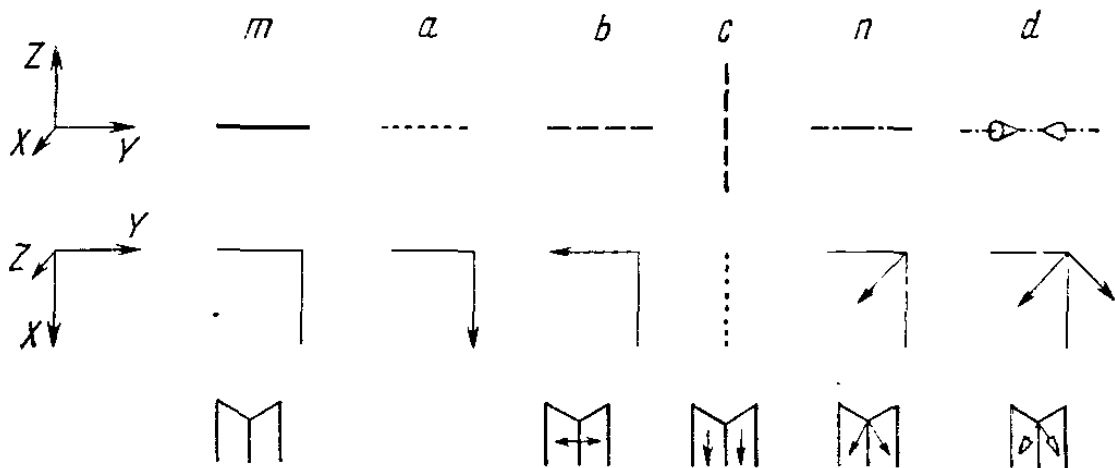


Рис. 17. Изображение плоскостей симметрии на чертежах

На рис. 17 аналогичным образом показано изображение плоскости зеркального и скользящего отражения. Плоскости, параллельные плоскости проекции (средний ряд на рисунке), изображаются в виде двух сходящихся, взаимно перпендикулярных прямых, помещаемых

обычно в правом верхнем углу рисунка. Стрелка указывает направление скольжения. Отсутствие стрелки отличает плоскость зеркального отражения. В верхнем ряду те же плоскости ориентированы перпендикулярно плоскости чертежа: сплошная жирная линия означает зеркальное отражение; пунктирная — скользящее отражение со скольжением, перпендикулярным плоскости чертежа (на нас), штриховая — скольжение, параллельное плоскости чертежа: штрихпунктирная линия — диагональное n -скольжение. Дополнительные значки-стрелки на штрихпунктирной линии означают диагональное d -скольжение. В нижнем ряду приведены условные обозначения плоскостей симметрии, расположенных косо по отношению к плоскости чертежа.

Центры инверсии, а также плоскости и оси симметрии, параллельные плоскости чертежа, могут находиться в пространстве на разных уровнях над этой плоскостью. Величина смещения над плоскостью чертежа (над координатной плоскостью элементарной ячейки) обозначается дробным числом, которое ставится рядом с изображением элемента симметрии и означает величину смещения в долях периода повторяемости.

Обычно пространственную группу принято показывать в проекции на координатную плоскость XU . Ось X направляется в проекции сверху вниз, ось U — слева направо; предполагается, что ось Z направлена на нас (правая система координат).

На рис. 18 в верхнем ряду в качестве простых примеров приведены изображения двух пространственных групп моноклинной сингонии.

Чертежи нетрудно «прочитать». В левой части рисунка изображена группа с поворотными осями второго порядка, параллельными оси U , плоскостями зеркального отражения, перпендикулярными этой оси. В точках их пересечения находятся центры инверсии. В правой части рисунка показана группа с винтовыми осями второго порядка, параллельными оси U , и плоскостями скользящего отражения, им перпендикулярными, со скольжением вдоль оси Z .

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

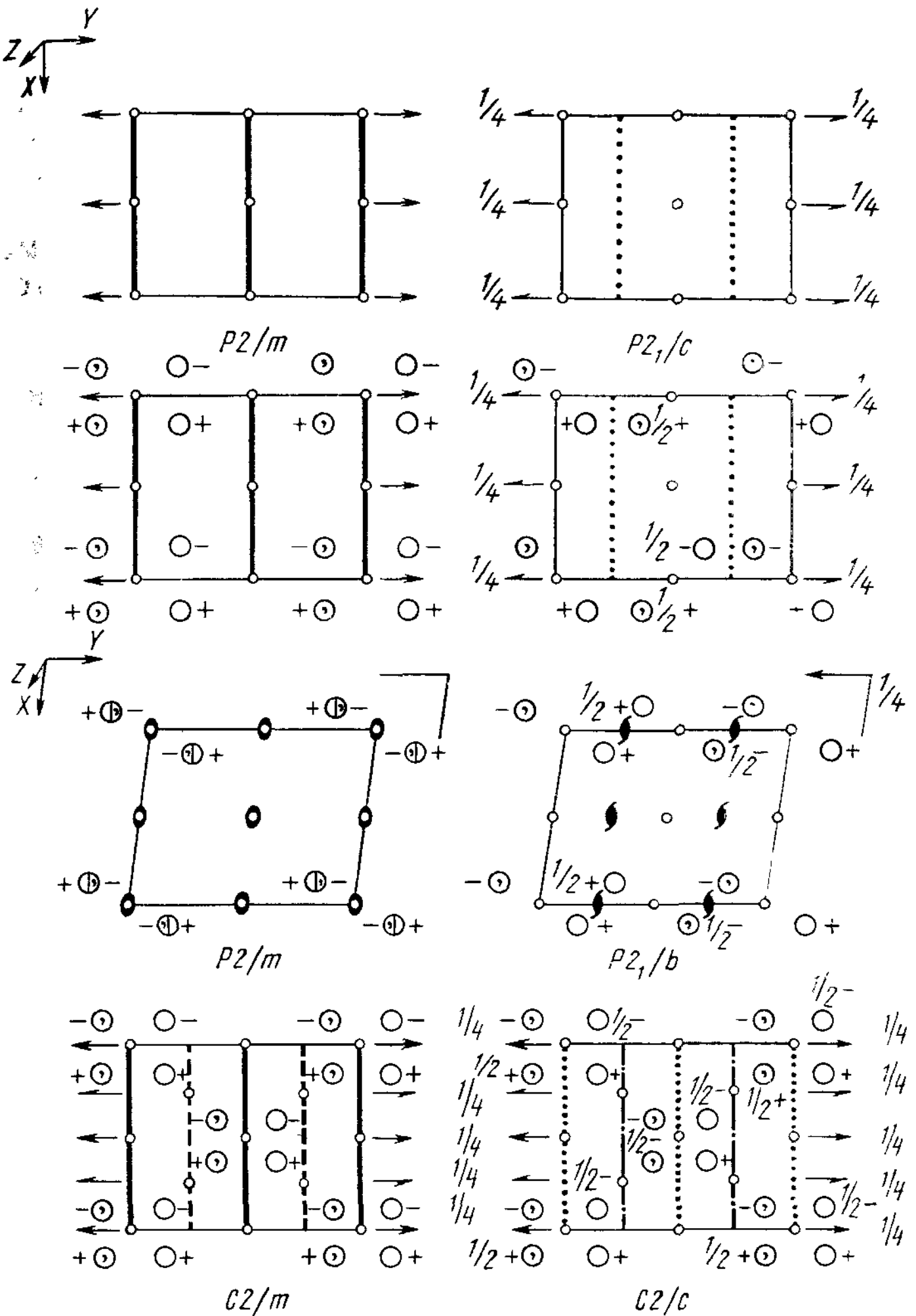


Рис. 18. Изображение некоторых пространственных групп моноклинной сингонии

При изображении пространственных групп принято показывать на чертежах не только сами элементы симметрии, но и размножаемые ими материальные частицы. Последние изображаются кружками. Знаки $+$ и $-$ около них указывают, где (над или под плоскостью чертежа) располагаются точки (подразумеваются координаты $+z$ и $-z$, если на нас направлена ось Z ячейки). Если кружок разделен пополам чертой и около него стоят оба знака, это означает присутствие двух точек — и над, и под плоскостью чертежа. Замена знаков $+$ и $-$ на $1/2+$ и $1/2-$ означает перенос точки, имевшей координату z , перпендикулярно плоскости чертежа в точку с координатой $1/2+z$ или $1/2-z$ по той же оси. Точки (материальные частицы), которые переводятся друг в друга инверсией или отражением, в принципе не конгруэнтны, а лишь зеркально равны. Для того чтобы отразить это обстоятельство, одна из двух таких точек снабжается пометкой в виде запятой.

Во втором ряду на том же рисунке повторены обе показанные в верхнем ряду пространственные группы, дополненные изображением материальных точек. Нетрудно проверить, что присутствующие элементы симметрии действительно переводят эти точки друг в друга: по обе стороны от поворотной оси 2 располагаются кружки с разными знаками $+$ и $-$, но одинаковой пометкой; по обе стороны от плоскости m располагаются кружки с одинаковыми знаками (оба $+$ или оба $-$), но с разными пометками (один без запятой, второй с запятой); по обе стороны от центра инверсии располагаются кружки с разными знаками и разными пометками. На правом рисунке плоскость скользящего отражения со скольжением вдоль Z -оси связывает кружки со знаками $+$ и $1/2+$ или $-$ и $1/2-$ (имеются в виду координаты z и $1/2+z$). Винтовая ось, поднятая на уровень $1/4$ по Z , связывает точки с координатами xyz и $x, 1/2+y, 1/2-z$.

В табл. 2 указывалось, что для пространственных групп моноклинной сингонии общеприняты не одна, а две различные установки: одна с осью симметрии по оси Y кристалла, другая с осью симметрии по оси Z кристалла. На чертежах, приведенных в верхней части рис. 18, использована Y -установка: поворотная ось 2 на левом чертеже и винтовая 2_1 на правом направлены вдоль оси Y .

В третьем ряду те же две пространственные группы даны в Z -установке; оси симметрии 2 и 2_1 проходят па-

раллельно оси Z -кристалла. На рисунках представлены проекции ячеек на координатную плоскость XU , но в этой установке оси симметрии располагаются уже не параллельно, а перпендикулярно плоскости чертежа. Соответственно изменяется и ориентация плоскостной симметрии.

Наличие плоскости зеркального отражения, параллельной плоскости чертежа, приводит к появлению материальных точек, накладывающихся друг на друга в проекции; кружки разделены пополам и снабжены обоими знаками $+$ и $-$.

В последнем ряду показаны две другие пространственные группы, тоже относящиеся к моноклинной сингонии. Здесь снова принята U -установка. Не анализируя всех особенностей размещения элементов симметрии, обратим внимание лишь на следующее. В обоих случаях весь комплекс кружков, расположенных вокруг вершин элементарной ячейки (вместе со знаками $+$ и $-$ и пометками-запятыми), переносится как целое в центр проекции. Это означает, что в решетке имеется трансляция, равная половине длины диагонали основания ячейки. Обе группы в отличие от двух предшествующих имеют не примитивную, а базоцентрированную трансляционную подгруппу.

§ 13. Обозначения пространственных групп симметрии

Общепринятые обозначения пространственных групп симметрии, известные под названием международных символов, в общем довольно условны. Они включают совокупность наиболее характерных элементов симметрии группы, достаточную для «узнавания» данной группы среди остальных.

Изложение всех правил формирования символов пространственных групп заняло бы слишком много места. Ограничимся лишь теми пояснениями, которые позволяют далее пользоваться этими символами без значительных затруднений*.

На рис. 18 были изображены четыре пространственные группы моноклинной сингонии. На рис. 19 показа-

* Международные символы некоторых групп имеют два написания — полное и сокращенное. Пояснения относятся к сокращенным символам, которые используются в литературе значительно чаще, чем полные.

ны три группы ромбической сингонии, на рис. 20 — две группы тетрагональной сингонии и две группы гексагональной сингонии. Под чертежами приведены символы

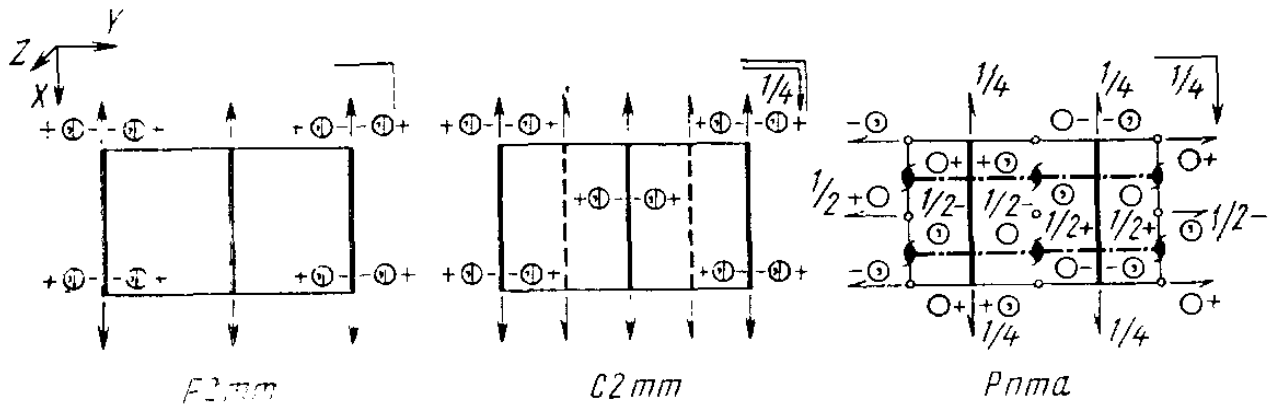


Рис. 19. Изображение некоторых пространственных групп ромбической сингонии

соответствующих пространственных групп. Из их сравнения видно, что на первом месте в символе всегда ставится обозначение типа решетки по Бравэ (он не со-

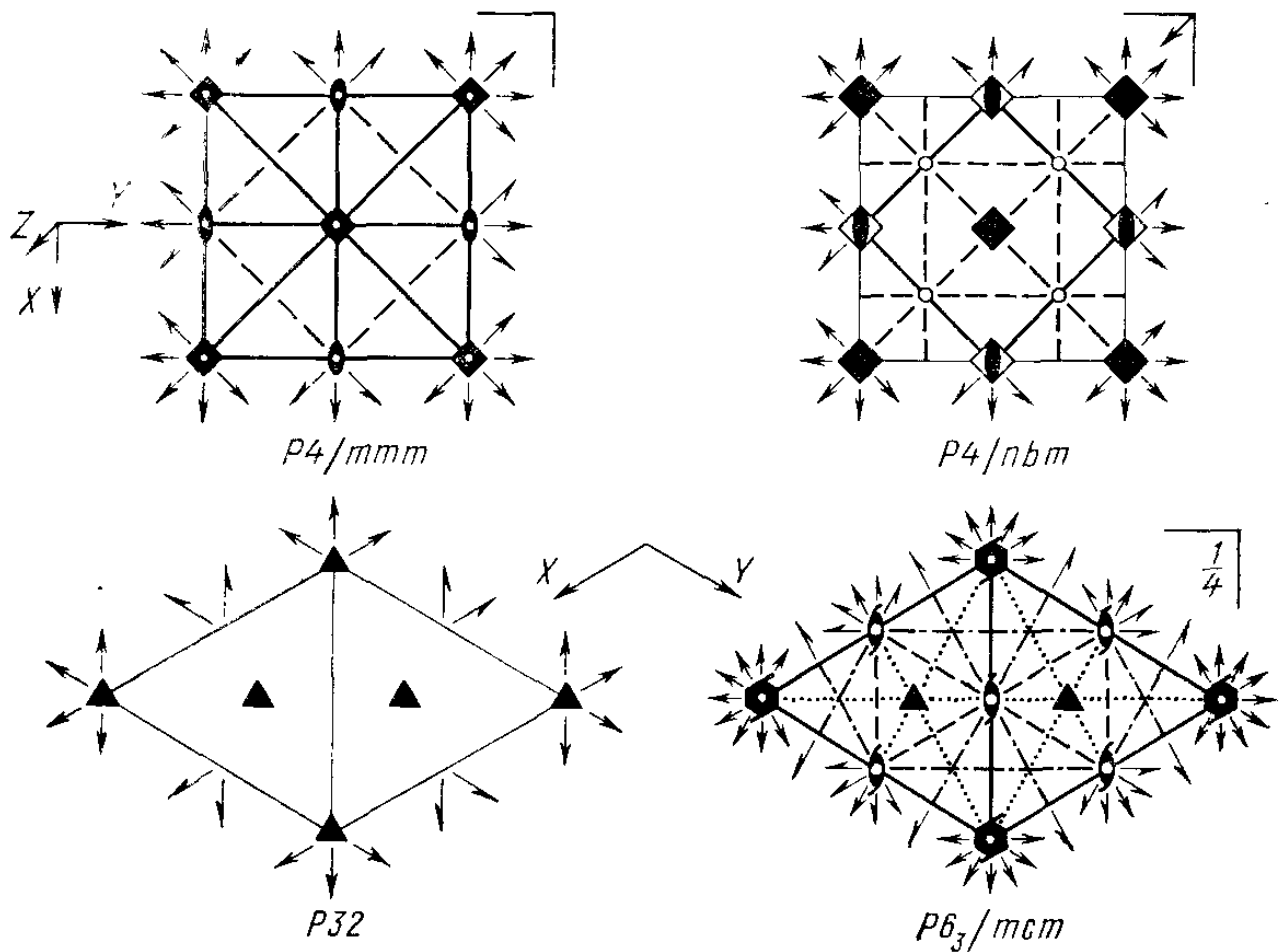


Рис. 20. Изображение некоторых пространственных групп тетрагональной и гексагональной сингоний

проводается индексом, указывающим сингонию, поскольку последняя ясна из комбинации последующих обозначений). Далее следует обозначение главной оси симметрии, если таковая имеется. Косая дробь между

символами оси симметрии и плоскости симметрии означает их взаимную перпендикулярность. Эта дробь относится к той плоскости, символ которой стоит непосредственно за знаком дроби (см., например, группу $P4/nbt$ на рис. 20). В остальном построение символов групп, относящихся к разным сингониям, требует индивидуального описания.

К триклинной сингонии относятся лишь две пространственные группы: полностью асимметричная $P1$ и centrosимметричная $\bar{P}1$.

К моноклинной сингонии относятся пространственные группы трех кристаллографических классов: с осями второго порядка, с плоскостями симметрии и с осями и перпендикулярными им плоскостями. В первых двух группах за обозначением решетки Бравэ следует обозначение оси или плоскости, в третьей в соответствии с уже сказанным — обозначения оси и плоскости, разделенные косой чертой. Примеры пространственных групп $P2$, $P2_1$, $C2$, Pm , Pc , Cc , $P2/m$, $P2_1/c$, $C2/m$, $C2/c$ (см. рис. 18). Заметим, что при переходе от Y -установки к Z -установке символы некоторых групп моноклинной сингонии меняют свой вид. Те же группы при Z -установке имели бы символы $P2$, $P2_1$, $B2$, Pm , Pb , Bb , $P2/m$, $P2_1/b$, $B2/m$, $B2/b$.

В символах групп ромбической сингонии, где отсутствуют главные оси симметрии и все оси параллельны, а плоскости перпендикулярны координатным осям, используется такая последовательность обозначений. После символа решетки на первом месте идет плоскость, перпендикулярная оси X , или в ее отсутствие ось симметрии, параллельная оси X . На втором месте ставится обозначение элемента, относящегося аналогичным образом к оси Y , на третьем — к оси Z . Например, символ $P2mt$ (см. рис. 19) означает, что решетка примитивна, параллельно оси X проходят поворотные оси 2, а перпендикулярно осям Y и Z проходят плоскости зеркального отражения. Символ $Pnma$ означает, что в примитивной ромбической решетке имеются плоскости всех трех ориентаций: диагонального скольжения — перпендикулярно оси X , зеркального отражения — перпендикулярно оси Y и осевого скольжения — перпендикулярно оси Z (скольжение направлено вдоль оси X). Естественно, что группа содержит и оси симметрии второго порядка (см. рис. 19), но в символ группы они не вводятся.

Иначе строятся символы пространственных групп тетрагональной и гексагональной сингоний. Здесь имеется главная ось симметрии и она всегда направлена по оси Z кристалла. Поэтому после обозначения типа решетки по Бравэ следует обозначение главной оси, параллельной Z , и через дробь — плоскости симметрии, перпендикулярной Z , если таковая имеется. Далее следует обозначение плоскости симметрии, перпендикулярной оси X (Y), или оси симметрии, параллельной оси X (Y), если плоскость отсутствует*. На последнем месте в символе ставится обозначение плоскости симметрии (или оси симметрии), делящей пополам угол между плоскостями симметрии, перпендикулярными осям X и Y (или между осями симметрии, параллельными осям X и Y), если такая плоскость (или ось) имеется.

Например, символ $P4/nbt$ (рис. 20) означает, что мы имеем дело с группой, относящейся к тетрагональной сингонии; решетка примитивная; перпендикулярно оси Z располагается плоскость скользящего отражения с диагональным скольжением; перпендикулярно осям X и Y проходят плоскости скользящего отражения со скольжением вдоль осей Y и X соответственно, а между ними (под углом в 45°) проходят плоскости зеркального отражения.

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

Символы групп, относящихся к кубической сингонии, строятся следующим образом. На первом месте после обозначения типа решетки ставится обозначение плоскостей, проходящих параллельно координатным плоскостям ячейки, или, если таких плоскостей симметрии нет, осей симметрии, параллельных координатным осям (осей симметрии второго или четвертого порядков). На втором месте всегда стоит обозначение осей, проходящих по телесным диагоналям кубической ячейки (осей

* В кристаллах тетрагональной и гексагональной сингоний оси X и Y всегда равноценны.

третьего порядка). На третьем месте ставятся обозначения плоскостей или, если их нет, осей симметрии (второго порядка), проходящих по диагоналям граней ячейки. Если таких плоскостей или осей нет вообще, третье место символа остается незаполненным. Примеры символов пространственных групп кубической сингонии $Pm\bar{3}m$, $Ia\bar{3}d$, $Fm\bar{3}c$, ...; $P\bar{4}3m$, $I\bar{4}3m$, $F\bar{4}3c$, ...; $P432$, $I432$, $F4_132$, ...; $Pm\bar{3}$, $Ia\bar{3}$, $Fd\bar{3}$, ...; $P23$, $P2_13$, $F23$, ...

§ 14. Правильные системы точек

Пространственная группа симметрии определяет лишь правило, по которому в кристалле размещаются материальные частицы — атомы или ионы. Задача рентгеноструктурного исследования состоит в том, чтобы найти само размещение частиц, их координаты. В этом разделе кратко рассматриваются некоторые понятия и термины, связанные с размещением частиц (точек), размножаемых операциями симметрии.

Совокупность всех точек, получаемых из исходной всеми операциями симметрии пространственной группы, называется *правильной системой точек*; местонахождение исходной точки — ее *позицией*, а число точек системы, приходящихся на одну элементарную ячейку, — *кратностью позиции*.

Если точка не находится ни на одном из закрытых элементов симметрии, ее позицию называют *общей*. Такая позиция характеризуется тремя переменными параметрами: x , y , z . Если точка находится на одном из закрытых элементов симметрии или на их пересечении, ее позицию называют *частной*.

Частная позиция на плоскости зеркального отражения характеризуется двумя параметрами: позиция на поворотной оси любого порядка, начиная с 2, или инверсионной оси любого порядка, начиная с 3, характеризуется одним параметром; позиция в центре инверсии, в точке инверсии инверсионной оси или на пересечении элементов симметрии беспараметрическая.

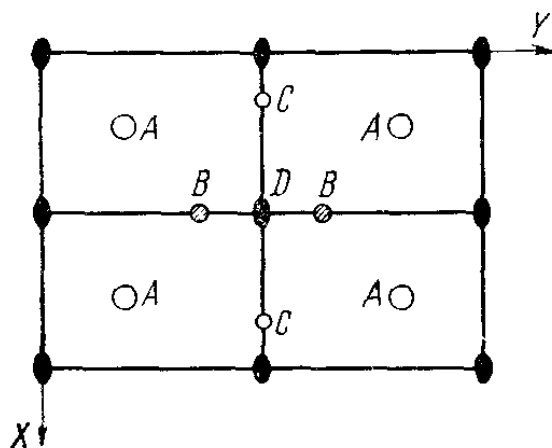


Рис. 21. Общая и частные позиции в пространственной группе $Pmm2$

Кратность частной позиции всегда меньше (в целое число раз), чем кратность общей позиции. На рис. 21 в качестве примера приведена пространственная группа $Rmm2$. Общая позиция A здесь четырехкратная, позиции на плоскостях симметрии (B и C) — двукратные, на осях симметрии (позиция D) — однократные. Понижение кратности позиции при уменьшении числа варьируемых параметров можно рассматривать как результат слияния точек при перемещении их на элемент симметрии.

Каждая позиция характеризуется определенной собственной симметрией. Общая позиция всегда асимметрична. Частные позиции B и C на рис. 21 имеют симметрию m , позиция D — симметрию $mm2$.