{001}, {101}, {110}, {111} и важнейшие зоны, к которым эти плоскости относятся.

10. Построить стандартную проекцию (101) цинка (гексагональная сингония, $c/a = 1{,}86$), указав плоскости совокупности $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$, $\{10\bar{1}0\}$, $\{2\bar{1}\bar{1}1\}$ и важнейшие зоны, к которым эти плоскости относятся.

11. В двойнике кубического кристалла α-железа с плоскостью проекций совпадает (001), а плоскостью двойникования является плоскость (110). Показать положения плоскостей куба в двойнике.

12. В двойнике кубического кристалла меди с плоскостью проекций совпадает плоскость (001), а плоскостью двойникования является плоскость $(\bar{1}\bar{1}1)$. Определить положение плоскостей куба в двойнике и показать, что полученная ориентировка может быть получена: а) отражением в одной из плоскостей {112}, указать какой; б) вращением около оси <111> на 180°, указать какой; в) вращением на 60° около оси <111>, указать какой.

Покажите траектории поворота плоскостей куба при вращении.

Варианты условий к задаче 6.

Плоскости	Координаты проекции плоскости	Варианты условий									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A	φ	0	8	25	45	45	60	60	75	75	82
	ρ	90	60	67	54	11	51	62	90	38	47
B	φ	180	180	198	217	217	225	225	240	245	270
	ρ	19	45	74	50	90	90	36	80	66	27
C	φ	90	135	270	225	27	315	0	345	325	295
	ρ	45	54	45	54	25	54	0	75	39	60
D	φ	0	0	45	45	45	45	45	45	72	72
	ρ	0	0	90	90	54	54	36	36	90	90

Отчет должен содержать:

1. План решения задачи.
2. Кальку с поэтапными построениями.
3. Результат и его анализ.

РАБОТА 47

СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛА. КЛАССЫ СИММЕТРИИ И ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ГРУППЫ

Симметрия является общим свойством кристаллического тела, а анализ ее — одним из главнейших методов кристаллографии. Анизотропия строения кристалла проявляется в анизотропии свойств. При этом, согласно основному положению кристаллофизики — принципу Неймана, симметрия любого физического свойства кристалла не может быть выше симметрии строения кристалла.

Для выяснения связи между структурой и анизотропией свойств нужно уметь анализировать узоры (мотивы) повторения материальных частиц в пространстве. Этот анализ приводит к выводу о том, что расположение материальных частиц (точек) в пространстве может быть охарактеризовано с помощью так называемых элементов симметрии.

Элемент симметрии — геометрический образ, воздействие которого *на периодически повторяющуюся систему точек приводит к совмещению* этой системы точек со своим первоначальным положением в пространстве.

Анализ элементов симметрии используют для классификации кристаллов. Кристаллы, обладающие одинаковой совокупностью элементов симметрии, имеют одинаковые узоры пространственного расположения *материальных частиц.*

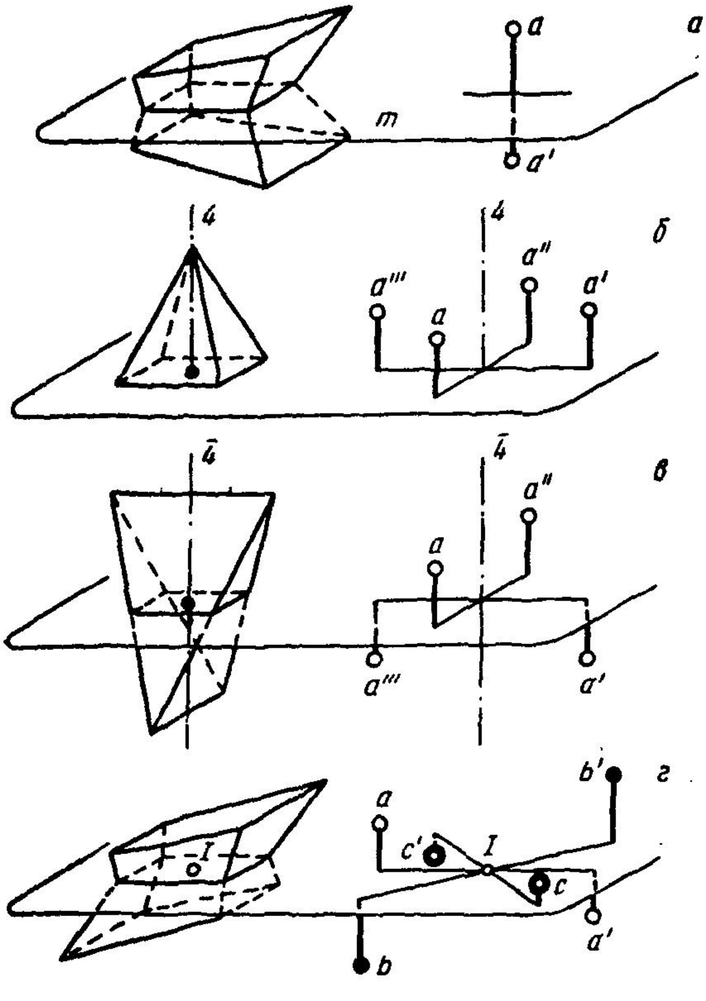


Рис. 203. Зеркальная плоскость *(а)*, поворотная ось симметрии *(б)*, инверсионная ось *(в)* и центр инверсии *(г)*

Если правильная периодическая повторяемость системы точек проявляется в том, что в ней можно найти такую плоскость, которая делит систему точек на две зеркально-равные части, т. е. две части, одна из *которой является зеркальным отражением другой*, то система точек имеет *плоскость симметрии m* (рис. 203).

Если система точек имеет такую плоскость, то принимая эту плоскость за координатную, например плоскость xOy, можно утверждать, что точке xyz найдется *симметричная точка* $xy\bar{z}$; *если точка* m *лежит* в плоскости xOz, то симметричными окажутся точки плоскостей xyz и $x\bar{y}z$, если точка m лежит в плоскости yOz, то симметричными окажутся точки плоскостей xyz и $\bar{x}yz$; если m — бисекторная плоскость, то симметричны точки плоскостей xyz и yxz.

Если правильная периодическая повторяемость системы точек проявляется в том, что в ней можно найти такое направление, при вращении вокруг которого система совпадает со своим первоначальным положением в пространстве несколько раз за один оборот, то эта система точек имеет *поворотную ось симметрии* (рис. 203). В пространстве кристалла возможны лишь оси второго, третьего, четвертого и шестого порядков, обозначаемые 1. 2, 3, 4, 6. Поскольку поворот на 360° вернет в первоначальное положение любое сколь угодно сложное тело, то есть первого порядка не влияет на характеристики решетки. Поворотные оси симметрии обозначают 1, 2, 3, 4, 6.

Если правильная периодичная повторяемость системы точек проявляется в том, что в ней можно найти такое направление, при вращении вокруг которого система попеременно совпадает то со своим отражением в точке, лежащей на этой оси, то со своим не отраженным первоначальным положением, то эта система точек считается имеющей *инверсионную ось симметрии* (рис. 203, *в*). Возможны инверсионные оси симметрии первого, второго, третьего, четвертого и шестого порядков, обозначаемые $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$. Из определения ясно, что каждая четная инверсионная ось есть в то же время и поворотная ось симметрии вдвое меньшего порядка. Противоположное утверждение о том, что всякая поворотная ось есть в то же время инверсионная ось вдвое большего порядка, справедливо не всегда.

Некоторые из инверсионных осей могут быть описаны другими элементами симметрии: $\bar{2}=m$; $\bar{3}=3+\bar{1}$; $\bar{6}=3+m_3$, так что независимыми остаются оси $\bar{1}$ и $\bar{4}$. Из них ось $\bar{1}$ связана не столько с направлением в кристалле, сколько с определенной точкой, и поэтому называется центром инверсии.

В присутствии центра инверсии каждой точке xyz системы соответствует точка $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$ (рис. 203).

Присутствие оси $\bar{4}$ сказывается в появлении для каждой точки xyz симметрично равных точек $\bar{x}\bar{y}z$, $y\bar{x}\bar{z}$, $\bar{y}x\bar{z}$.

Изложенные элементы симметрии были совместимы с трансляцией, но сами не содержали трансляции — они могут быть обнаружены в любом сколь угодно малом объеме кристалла вплоть до окружения одного

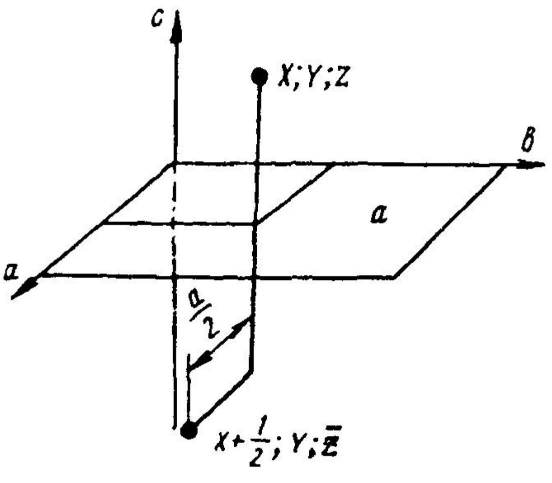


Рис. 204. Плоскость скользящего отражения

Таблица 1

ПЛОСКОСТИ СКОЛЬЗЯЩЕГО ОТРАЖЕНИЯ

a	b	c	n	d
$\frac{a}{2}$	$\frac{b}{2}$	$\frac{c}{2}$	$\frac{a+b}{2}$	$\frac{a+b}{4}$
			$\frac{b+c}{2}$	$\frac{b+c}{4}$
			$\frac{a+c}{2}$	$\frac{a+c}{4}$

узла. Они называются *закрытыми элементами симметрии* или *элементами симметрии континуума* и определяют большинство физических свойств кристалла и его облик.

Однако для бесконечно протяженной пространственной решетки возможны и иные проявления правильной периодичной повторяемости мотива расположения точек системы за счет того, что смещение вдоль трансляции на целую трансляцию в бесконечно протяженной решетке есть тоже операция симметрии, приводящая систему точек в идентичное положение.

Поэтому новые элементы симметрии должны содержать компоненту трансляции, совпадающую с ними по направлению.

Так, если бесконечная правильная периодичная повторяемость системы точек проявляется в том, что она приходит в идентичное положение после сдвига и отражения в некоторой плоскости, то систему, точек считают имеющей *плоскость скользящего отражения* (рис. 204).

Величина сдвига в плоскости скользящего отражения (компонент трансляции), очевидно, должна представлять половину осевой или диагональной трансляции (в центрированных ячейках при диагональном скольжении четверть суммы осевых трансляций) (табл. 1).

Если плоскость CD скользящего отражения располагается параллельно xOy, то она может порождать следующие симметричные точки (I и II):

	I	II
a	xyz,	$x+\frac{1}{2}$; y; z
b	xyz.	x; $y+\frac{1}{2}$; z
n	xyz,	$x+\frac{1}{2}$; $y+\frac{1}{2}$, z
d	xyz,	$x+\frac{1}{4}$; $y+\frac{1}{4}$, z

Если же бесконечная правильная периодичная повторяемость системы точек проявляется в том, что она приходит в идентичное положение после поворота вокруг некоторой оси и смещения вдоль этой оси, то систему точек считают имеющей *винтовую ось симметрии.*

Винтовую ось обозначают комбинацией из двух цифр: первая, основная цифра, указывает порядок оси (угол поворота), вторая — цифровой индекс — указывает величину трансляции вдоль оси, выраженную в долях периода идентичности t вдоль этой оси. Например, символ 2_1 означает винтовую ось, при вращении вокруг которой на 180° и последующей трансляции на $^1/_2$ периода идентичности вдоль этой оси решетка совмещается с исходным положением (табл. 2).

Таблица 2

ВИНТОВЫЕ ОСИ

Символ оси	2_1	3_1	3_2	4_1	4_1	4_3	6_1	6_2	6_3	6_4	6_5
Величина трансляции	$\frac{t}{2}$	$\frac{t}{3}$	$\frac{2t}{3}$	$\frac{t}{4}$	$\frac{2t}{4}$	$\frac{3t}{4}$	$\frac{t}{6}$	$\frac{2t}{6}$	$\frac{3t}{6}$	$\frac{4t}{6}$	$\frac{5t}{6}$

Величина смещения вдоль оси — элемент трансляции — должна, очевидно, представлять долю осевой трансляции, кратную порядку оси, иначе сдвиг не будет совместим с трансляционной природой решетки.

Плоскости скользящего отражения и винтовые оси носят название *открытых элементов симметрии* или *элементов симметрии дисконтину-*

ма. Основные элементы симметрии приведены в табл. 3 и в приложении 59.

Естественно, система точек может иметь симметрию, описываемую единственным элементом симметрии, и проявлять симметрию, описываемую несколькими элементами симметрии.

Таблица 3

ОСНОВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ

Наименование элемента симметрии	Обозначения	Симметрия	
Плоскость симметрии Поворотная ось симметрии Инверсионная ось симметрии	m 1, 2, 3, 4, 6 $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$	Континуум	Дисконтинуум
Плоскость скользящего отражения Винтовая ось симметрии	a, b, c, n, d $2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$		

Положение осложняется тем, что элементы симметрии не независимы друг от друга, присутствуя в системе точек одновременно, они порождают новые, им равнодействующие элементы симметрии.

Так, можно доказать следующие *теоремы сложения элементов симметрии:*

1. Линия пересечения двух плоскостей симметрии есть ось симметрии, чей угол поворота вдвое больше угла между плоскостями симметрии.

2. Через точку пересечения двух осей симметрии проходит третья ось симметрии.

3. В точке пересечения плоскости симметрии с перепендикулярной к ней осью симметрии четного (второго, четвертого или шестого) порядка возникает центр инверсии.

4. Число осей второго порядка, перпендикулярных главной оси высшего порядка, равно порядку главной оси.

5. Число плоскостей симметрии, пересекающихся по главной оси высшего порядка, равно порядку главной оси.

Приняв во внимание эти теоремы сложения элементов симметрии, можно строго определить независимые сочетания элементов симметрии континуума.

Сложение независимых закрытых элементов симметрии приводит к *32 точечным группам* или *классам симметрии* (рис. 205). Классы симметрии в соответствии с присутствующими в них осями могут быть объединены в семь сингоний (табл. 4).

Если ограничиться плоскими точечными группами, то из 32 точечных групп следует исключить те, которые несовместимы с двумерностью симметрии, т. е. имеют оси, наклонные или перпендикулярные главной оси. Десять возможных плоских точечных групп приведены на рис. 206.

Комбинируя элементы симметрии пространственных решеток, получают 230 систем расположения точек в пространственной трансляционной ячейке — *230 пространственных групп*. Пространственной группой называется совокупность элементов симметрии, действующих на одну систему трасляций (ячейку Бравэ).

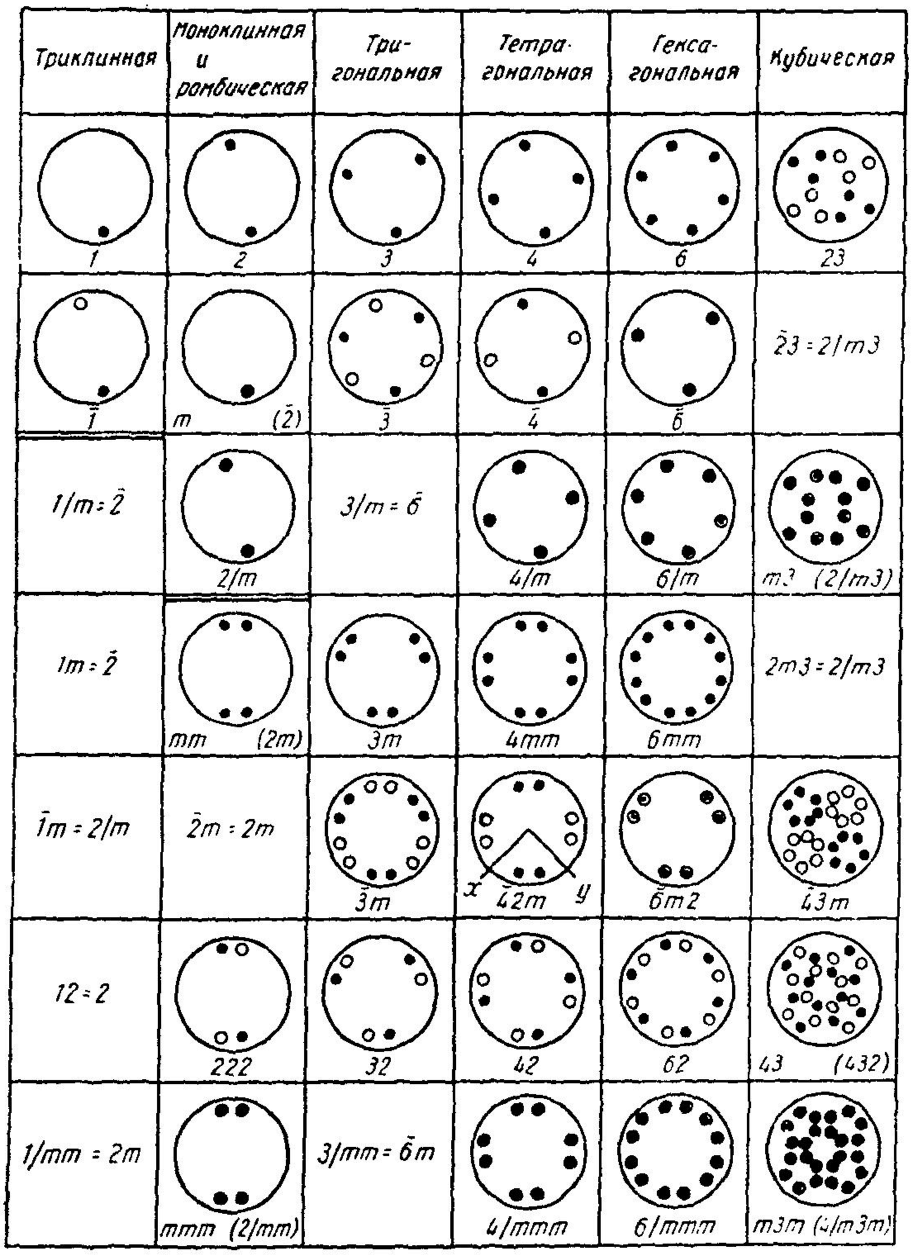


Рис. 205. Симметрия точечных групп

Таблица 4

ХАРАКТЕРНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ В КРИСТАЛЛАХ РАЗНЫХ СИНГОНИЙ

Категория	Сингония	Типичные элементы симметрии	Число классов симметрии	Число изученных кристаллов
Низшая	Триклинная	$1, \bar{1}$	2	1300
	Моноклинная	$2, \bar{2}$	3	5700
	Ромбическая	$222, \bar{2}\bar{2}\bar{2}$	3	3800
Средняя	Тригональная	$3, \bar{3}$	5	700
	Тетрагональная	$4, \bar{4}$	7	800
	Гексагональная	$6, \bar{6}$	7	650
Высшая	Кубическая	43; 23	5	1300

В приложении 59 приведены элементы симметрии пространственных решеток с их символами и графическими обозначениями.

Пространственные группы описывают, указывая тип ячейки Бравэ и элементы симметрии, располагающиеся вдоль трансляционных направлений. Плоскость симметрии при этом приписывают направлению, перпендикулярному ей. Главными трансляционными направлениями считают содержащие или могущие содержать оси симметрии или нормали

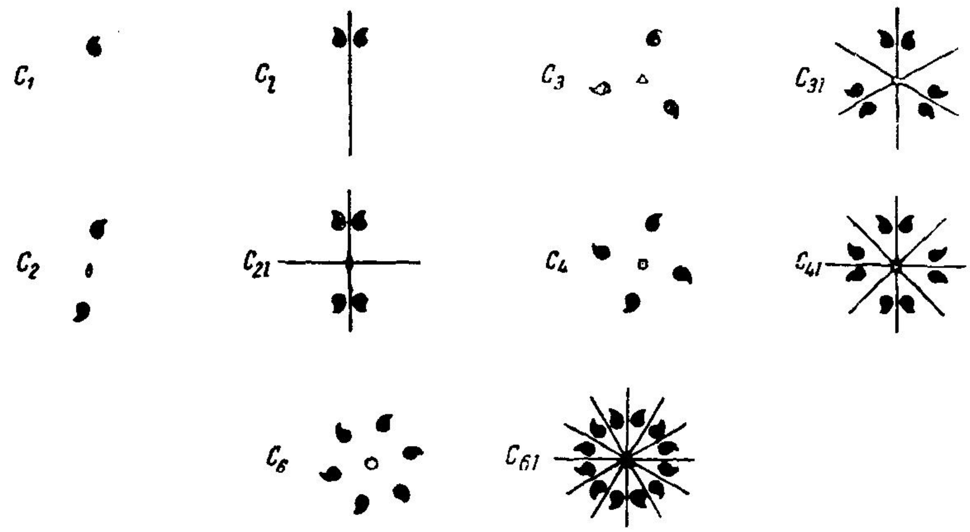


Рис. 206. Десять плоских точечных групп

к плоскостям симметрии, поэтому для триклинной сингонии главные направления не записывают.

Главными трансляционными направлениями в сингониях считают:

в *моноклинной* $\bar{b}$, т. е. [010];

в *ромбической* $\bar{c}$, $\bar{b}$, $\bar{a}$, т. е. [001], [010], [100];

в *ромбоэдрической* $\bar{c}$, $\bar{b}$, $\bar{a}-\bar{b}$, т. е. [001], [100], [1$\bar{1}$0];

в *тетрагональной* $\bar{c}$, $\bar{b}$, $\bar{a}-\bar{b}$, т. е. [001], [010], [110];

в *гексагональной* $\bar{c}$, $\bar{b}$, $\bar{a}-\bar{b}$, т. е. [001], [010], [1$\bar{1}$0];

в *кубической* $\bar{c}$; $\bar{a}+\bar{b}+\bar{c}$; $\bar{a}-\bar{b}$, т. е. [001], [111], [1$\bar{1}$0].

Если в направлении трансляции располагается ось симметрии, а перпендикулярно к ней — плоскость симметрии, то символ записывают дробью, в числителе которой ставят обозначение оси, а в знаменателе — обозначение плоскости. Если в записываемом направлении не лежит никакого элемента симметрии, то в записи ставят 1.

Примеры записи приведены в табл. 5.

В кратком символе группы указывают основные элементы симметрии, в полном — основные и производные от них.

Поскольку симметрия пространственной группы отличается от симметрии класса наличием элементов симметрии с трансляцией, то символ класса симметрии может быть получен подстановкой зеркальных плоскостей симметрии и поворотных осей вместо плоскостей скользящего отражения и винтовых осей. Символ трансляционной ячейки Бравэ при этом опускается, так как он связан с трансляцией. В табл. 5, кроме символов пространственных групп, приведены и символы класса симметрии.

Пространственная группа описывает симметрические преобразования, которым должны подчиняться элементы структуры, находящиеся в дан-

Таблица 5

ПРИМЕРЫ ОБОЗНАЧЕНИЙ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ И ТОЧЕЧНЫХ ГРУПП

Структура	Пространственная группа		Класс симметрии
	краткий символ	полный символ	(точечная группа)
Cu, NaCl, CaF_2	$Fm3m$	$F\frac{4}{m}3\frac{2}{m}$	$m3m$
С(алмаз)	$Fd3m$	$F\frac{4_1}{d}3\frac{2}{m}$	$m3m$
ZnS	$F\bar{4}3m$	$F\bar{4}3m$	$\bar{4}3m$
W	$Im3m$	$I\frac{4}{m}3\frac{2}{m}$	$m3m$
TiO_2(рутил)	$P4/mnm$	$P4_2/m2_1/n2/m$	$4/mmm$
TiO_2(анатаз)	$I4/amd$	$I4_1/a2/m2/d$	$4/mmm$
Mg, С(графит)	$P6_3/mmc$	$P6_3/m2/m2/c$	$6/mmm$

ной ячейке, поэтому она зависит от положения элемента структуры в ячейке и от качества элемента структуры (т. е. его химической природы).

Влияние положения можно иллюстрировать сопоставлением структур каменной соли, алмаза и сфалерита.

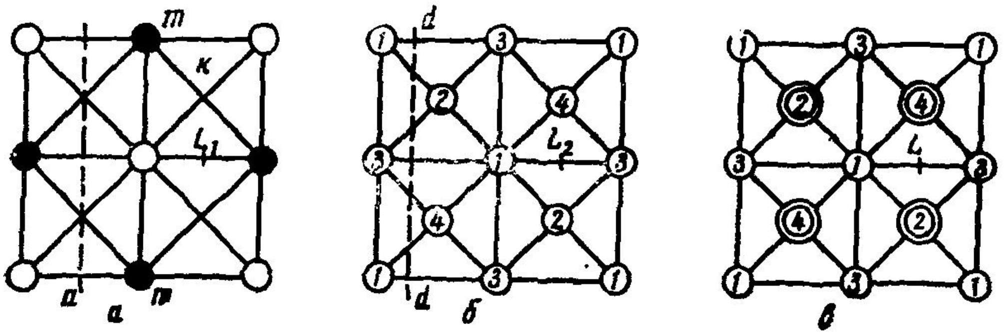


Рис. 207. Проекции структуры NaCl (*а*), алмаза (*б*) и Zns (*в*) на плоскость (001)

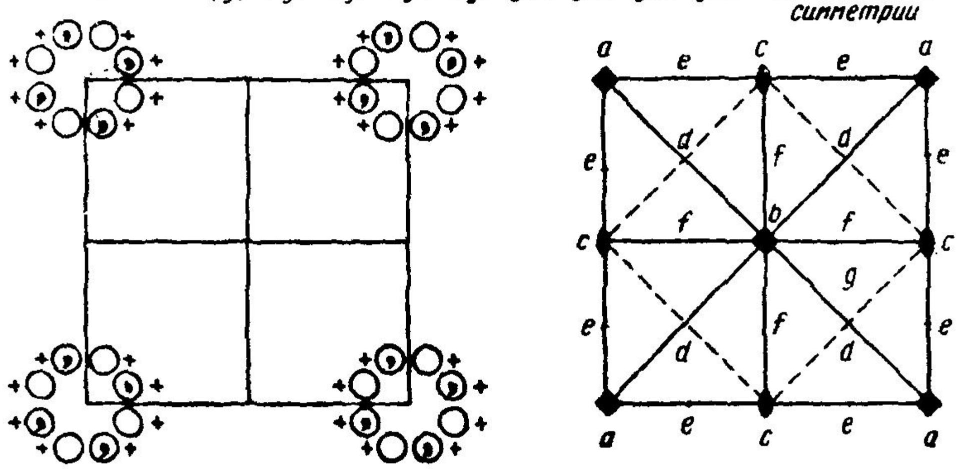
Как видно из рис. 207, появление элементов структуры в точках k—k преобразует плоскости m и a в плоскости d, а изменение качества элементов структуры в точках k—k приводит к исчезновению плоскостей симметрии в координатном направлении. Возникновение узла k—k преобразует ось 2_1 в ось 4_2, а изменение его качества преобразует винтовую ось 4_2 в инверсионную ось $\bar{4}$.

По своему положению точки в элементарной ячейке могут быть расположены различно относительно элементов симметрии. Они занимают *общее положение*, если находятся вне элементов симметрии, и *частное*, если лежат в каком-либо элементе симметрии. В последнем случае элемент симметрии, с которым они совпадают, на них не действует и от его реализации точка не переходит в новое положение — она многократно совпадает со своим первоначальным положением. Поэтому в ячейке различают точки по их кратности.

Кратные точки заняты идентичными элементами структуры. Кратностью точки называют число положений точки, занимаемых ею в процессе реализации всех элементов симметрии, воздействующих на точку. Естественно, что кратность точки зависит от числа ее степеней свободы. Случайно расположенная точка имеет три степени свободы: лежащая в m—2; в L—1 и в $\frac{L}{m}$—0.

На рис. 208 представлены общие и частные положения точки в группе $P4mm$; указаны также координаты правильных систем точек, не противоречащие симметрии $P4mm$. Слева показаны возможные положения точек общего положения.

Кратность точек в системе	Координаты правильных систем точек	Положение
1	(a) $00z$; (b) $\frac{1}{2}\frac{1}{2}z$	На оси 4
2	(c) $\frac{1}{2}0z$ $0\frac{1}{2}z$	На оси 2
4	(d) xxz $\bar{x}xz$ $\bar{x}xz$ $x\bar{x}z$	На плоскостях симметрии
	(e) $x0z$ $\bar{x}0z$ $0xz$ $0\bar{x}z$	
	(f) $x\frac{1}{2}z$ $x\frac{1}{2}z$ $\frac{1}{2}xz$ $\frac{1}{2}\bar{x}z$	
8	(g) xyz $x\bar{y}z$ $\bar{x}yz$ $\bar{x}\bar{y}z$ yxz $\bar{y}\bar{x}z$ $\bar{y}xz$ $y\bar{x}z$	Вне элементов симметрии



а *б*

Рис. 208. Правильные системы точек пространственной группы $P4mm$

С каждой пространственной группой в силу определенной симметрии решетки связаны вполне определенные координаты базиса при той или иной кратности точки. Они называются *правильными системами точек*[1].

Пространственная группа кристалла определяет закон погасания интерференций. Условия существования отражений для кристаллов с непримитивными решетками в зависимости от типа решетки Бравэ и наличия плоскостей скользящего отражения и винтовых осей приведены в приложении 4, а пространственные группы некоторых интерметаллидов и фаз внедрения и соответствующие законы погасаний — в приложении 5.

Примерное задание

1. Указать сингонию, трансляционную решетку Бравэ и основные элементы симметрии следующих пространственных групп: $I4/amd$; $P6_3/mmc$; $Pm3m$; $F\bar{4}3m$; $Pm3n$; $Fm3m$; $Im3m$; $Pnma$; $I4mcm$; $R3m$; $P2_13$.

[1] Координаты правильных систем точек приведены в International tables for determination of crystal structures, а также в Кристаллохимии Г. Б. Бокия (изд. МГУ, 1960) вместе с полным анализом каждой пространственной группы.

2. Проанализировать модель структуры, составить полный и краткий символ пространственной группы и указать ее кристаллический класс.

Рекомендуемые модели: $NaCl$; CaF_2; TiO_2; Si; α-Fe; Cu; Mg; ZnS; $CsCl$; PbO.

3. Проанализировать символ пространственной группы, указать закон погасания и написать индексы первых 12 отражений. Пространственные группы $P4/mnm$; $I4amd$; $Fd3m$; $Fd3c$; Pb_3mmc; $F\bar{4}3m$; $Pm3m$; $Pm3n$; $Im3m$; $Ia3d$; $Fm3m$.

4. Вывести пространственные группы, представляющие результат воздействия трех двойных осей с системами трансляций P, A, C, F, I.

5. Показать графически, что сумма зеркальной плоскости симметрии и ортогональной к ней трансляции есть зеркальная плоскость симметрии, параллельная данной и делящая нормальную к ней трансляцию пополам.

6. Вывести правильные системы точек пространственных групп $P\bar{3}m1$; $P31m$; $P4bm$.

7. Каковы межатомные расстояния между атомами цинка в структуре цинка, сфалерита, вурцита.

8. Плотность $SrCl \cdot 6H_2O$ составляет 1,93 $г/см^3$, периоды решетки: $a = 7{,}91$ Å, $c = 4{,}07$ Å. Сингония — гексагональная. Сколько формульных единиц в элементарной ячейке?

9. Куприт Cu_2O принадлежит к кубической системе: $a = 4{,}26$ Å, его плотность 6,0 $г/см^3$. Возможные пространственные группы $Pn3$; $P4_23$; $Pn3m$. Сколько формульных единиц в ячейке? Какая из вероятных пространственных групп правильна? (проверить по правильным системам точек).

10. Вывести все точечные группы, содержащие одну ось 2; 3; 4; 6.

11. Показать графически все элементы симметрии, действующие в точечной группе 6; $\frac{4}{m}$; 222 (с помощью стереографических проекций).

Отчет должен содержать:

1) графическое изображение решетки;
2) обоснованное решение задачи;
3) результат и его анализ.