

# Кристаллография 3

*Кириченко В.Г.*

Харьковский национальный университет  
имени В.Н. Каразина,

Физико-технический факультет

Кафедра материалов реакторостроения

III : 2010

## Степень упаковки атомов – $f$

равна отношению объема, занятого атомами (твердыми шарами) в элементарной ячейке, - к ее объему

Простая кубическая решетка ("ПК", "SC")

$V = a^3$ . 1- атом. При плотной упаковке твердых шаров на 1 атом  $\Omega_0 = (4\pi/3) \cdot (a/2)^3$ ;

$$f = \Omega_0/V = \pi/6 = \mathbf{0,52};$$

**ОЦК, "BCC"** В ячейке с  $V = a^3$  - 2 атома. При плотной упаковке -  $(4r)^2 = a^2 + (\sqrt{2}a)^2 = 3a^2$ ;

Т.е.:  $r = \sqrt{3}a/4$ , длина диагонали куба –  $4r$ , следовательно:

$$f = (2 \cdot 4/3 \pi r^3) / a^3 = \sqrt{3}\pi/8 = \mathbf{0,68}.$$

**ГЦК, "FCC"**: В ячейке с  $V = a^3$  - 4 атома. При плотной упаковке  $(4r)^2 = 2a^2$ , т.е.:  $r = \sqrt{2}a/4$  ( $4r$  - длина диагонали); Тогда :

$$f = 4 \cdot (4\pi/3)r^3 / a^3 = \sqrt{2}\pi/6 = \mathbf{0,74}.$$

**ГПУ, hcp**: состоит из двух простых гексагональных решеток с базисом  $(a_1, a_2, c) = (0,0,0)$ ;  $(2a/3, a/3, c/2) \rightarrow$  в системе гексогональных осей или  $(0,0,0)$ ,  $(a/2, \sqrt{3}a/6, c/2)$   $\bar{a}_1'$  в прямоугольных осях. Каждый атом имеет 6 соседей на расстоянии –  $a$ , в той же базисной плоскости и ещё 6 соседей на расстоянии  $a_1' = |\bar{a}_1'| = [a^2/3 + c^2/4]^{1/2}$ , из которых 3 выше и 3 ниже базиса.

Идеальный случай упаковки – все 12 атомов находятся на одном и том же расстоянии, т.е. :  $a = a_1' \Rightarrow a^2 = a^2/3 + c^2/4$ , откуда  $c/a = \sqrt{8/3} = \mathbf{1,633}$ . Степень упаковки в идеальном случае  $f = a/2$ :

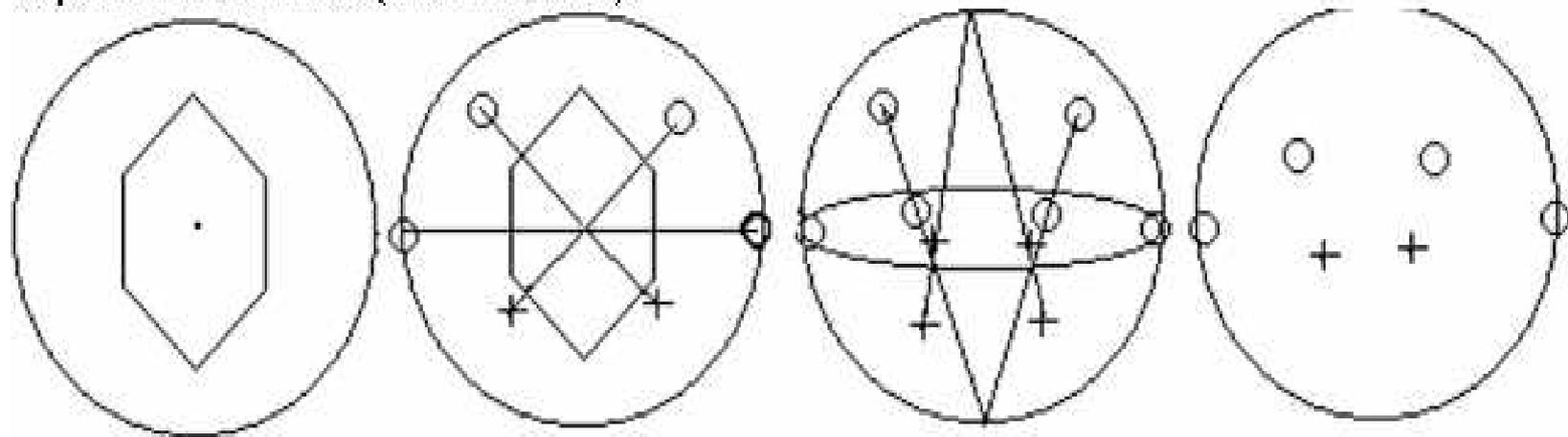
$$f = (2 \cdot 4\pi r^3/3) / (\sqrt{3}a^2 c/2) = \mathbf{0,74}$$

## Стереографическая проекция.

Центр кристалла условно совмещают с центром сферы.

2. Из центра проводят перпендикуляры к граням и продолжают их до пересечения со сферой. Угол между перпендикулярами равен углу между гранями. После этого кристалл и перпендикуляры можно убрать и рассматривать точки пересечения.

3. Точки проецируют на экваториальную плоскость. Для этого их соединяют с верхним (северным N) или нижним (южным S) полюсом сферы, и совокупность точек пересечения составит стереографическую проекцию. Каждой грани кристалла соответствует одна точка. Верхние и нижние («+» или «0»).

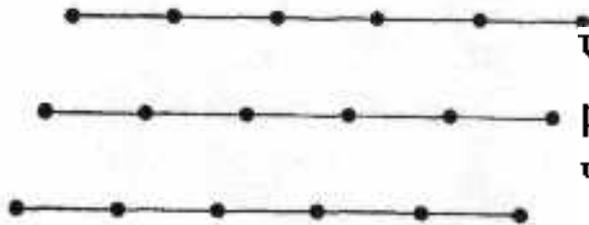
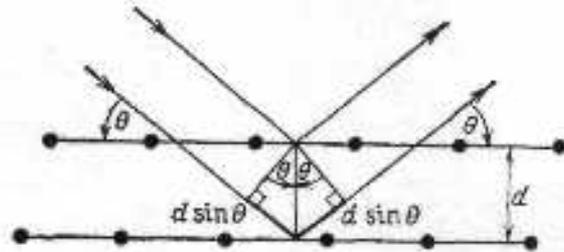


## Формула Брэгга для дифракции рентгеновских лучей.

Типичные межатомные расстояния в твердом теле имеют порядок ангстрема ( $10^{-8}$  см). Следовательно, для электромагнитного зондирования микроскопической структуры твердых тел необходимо использовать излучение с длиной волны, не превышающей этого расстояния, и соответственно с энергиями порядка:

$$\hbar \omega = \frac{hc}{\lambda} = \frac{hc}{10^{-8}} \approx 12,3 \cdot 10^3 \text{ эВ}$$

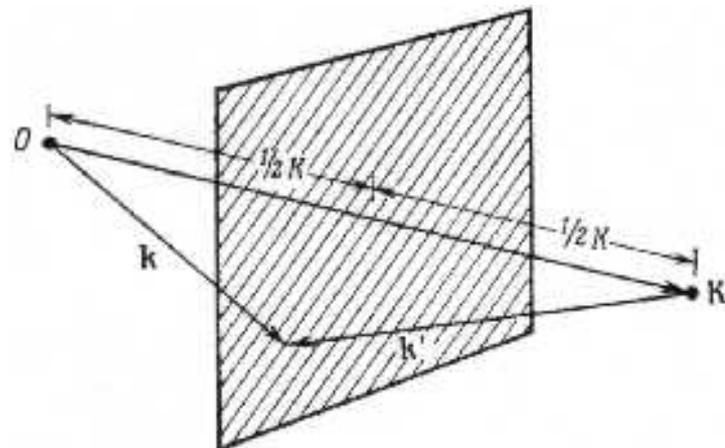
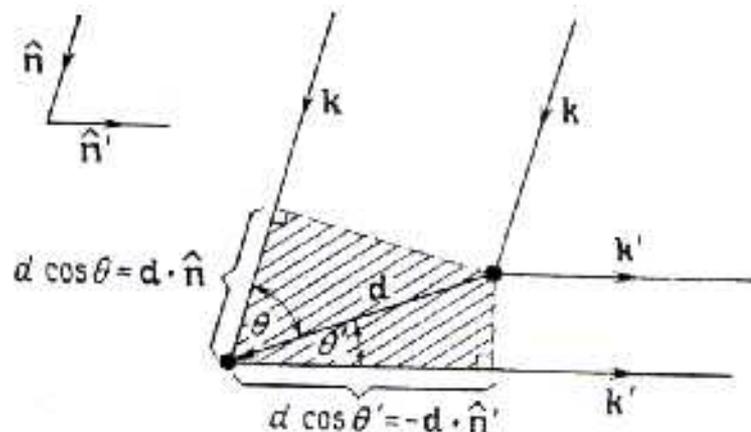
Подобными энергиями обладают рентгеновские лучи. Распределение рентгеновских лучей, рассеянных на жесткой периодической ионной решетке, позволяет определить положение ионов в этой структуре. Существуют два эквивалентных способа рассмотрения рассеяния рентгеновских лучей на идеальной периодической структуре, которые были предложены Брэггом и Лауэ.



Чтобы лучи интерферировали с усилением, разность хода должна составлять целое число длин волн, что приводит к условию Брэгга (Брэгга — Вульфа):

$$n\lambda = 2 d \sin \Theta.$$

## Формулировка Лауэ дифракции рентгеновских лучей.



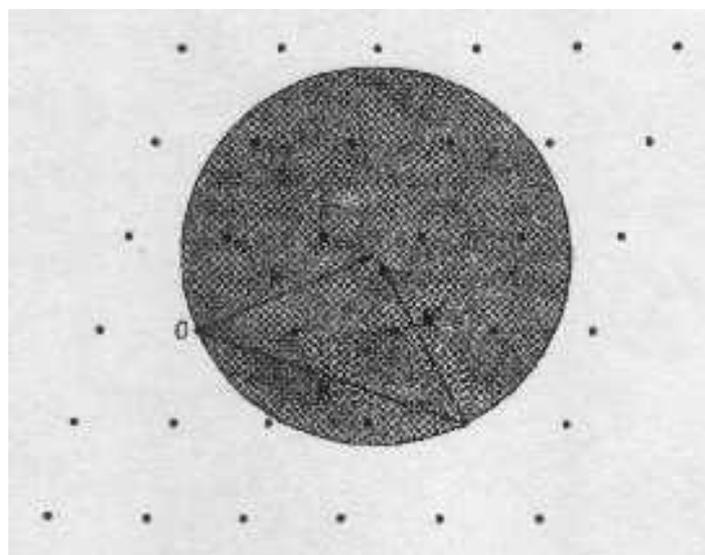
приходим к выводу Лауэ: **для конструктивной интерференции необходимо, чтобы изменение волнового вектора  $K = k' - k$  было равно одному из векторов обратной решетки.** Используем далее волновой вектор  $k$  падающего луча. Если  $k' - k$  — вектор обратной решетки, то им есть и  $k - k'$ . Обозначая его  $K$ , мы можем записать условие равенства длины векторов  $k$  и  $k'$  в виде:  $k = k + K$ . Возводя обе части выражения в квадрат, получаем условие:  $k \cdot k = \frac{1}{2} K$ . Проекция волнового вектора  $k$  падающего луча на направление вектора  $K$  обратной решетки должна составлять половину от длины вектора  $K$ . Поэтому вектор  $k$  падающего луча удовлетворяет условию Лауэ, если конец этого вектора лежит в плоскости, перпендикулярной отрезку прямой, соединяющему начальную точку в  $k$ -пр-ве с точкой  $K$  обратной решетки, и делит его пополам (рис.2). Такие плоскости в  $k$ -пространстве называют **брегговскими плоскостями.**

## Построение Эвальда.

Эвальду принадлежит простое геометрическое построение, позволяющее наглядно представить различные экспериментальные методы и облегчающее восстановление структуры кристалла по обнаруженным максимумам. Построим в  $k$ -пространстве сферу с центром в конце волнового вектора  $k$  падающей волны и с радиусом  $k$  (так что она проходит через начало отсчета).

Легко видеть, что для *существования* волнового вектора  $k'$ , удовлетворяющего условию Лауэ, необходимо и достаточно, чтобы на поверхности сферы лежала одна из точек обратной решетки (кроме начальной).

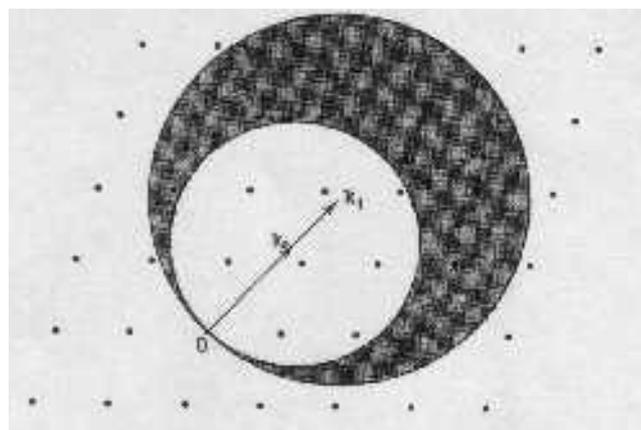
При выполнении такого условия имеет место брэгговское отражение от семейства плоскостей прямой решетки, перпендикулярных этому вектору обратной решетки.



Для заданного волнового вектора  $k$  падающего луча построена сфера радиусом  $k$  и с центром в точке  $k$ . Дифракционные максимумы, соответствующие векторам обратной решетки  $K$ , будут наблюдаться только в том случае, если  $K$  определяет точку обратной решетки, лежащую на поверхности сферы. Такой вектор обратной решетки показан на схеме наряду с волновым вектором  $k'$  отраженного луча. При произвольном волновом векторе падающего луча брэгговские максимумы отсутствуют.

## Экспериментальные методы. Метод Лауэ.

Пусть по-прежнему рентгеновские лучи испытывают рассеяние на монокристалле, имеющем фиксированную ориентацию по отношению к заданному направлению падения  $\mathbf{n}$ , но используемое рентгеновское излучение не является монохроматическим, а содержит все длины волн от  $\lambda_1$  до  $\lambda_0$ . В этом случае сфера Эвальда преобразуется в область, заключенную между двумя сферами, определяемыми векторами  $\mathbf{k}_0 = 2\pi/\lambda_0$  и  $\mathbf{k}_1 = 2\pi/\lambda_1$ . Тогда должны наблюдаться брэгговские максимумы, которые соответствуют всем векторам обратной решетки, оказавшимся внутри этой области.



Построение Эвальда для метода Лауэ. Положение кристалла и направление падающего рентгеновского луча фиксированы, а длина волны рентгеновских лучей меняется непрерывно, так что абсолютная величина соответствующих полных векторов заключена между  $k_2$  и  $k_1$ . Сферы Эвальда для всех волновых векторов падающего луча заштриховывают темную область, расположенную между сферой с центром в конце вектора  $\mathbf{k}_1$  и сферой с центром в конце вектора  $\mathbf{k}_0$ . Будут наблюдаться брэгговские максимумы, отвечающие всем точкам обратной решетки, лежащим внутри темной области.

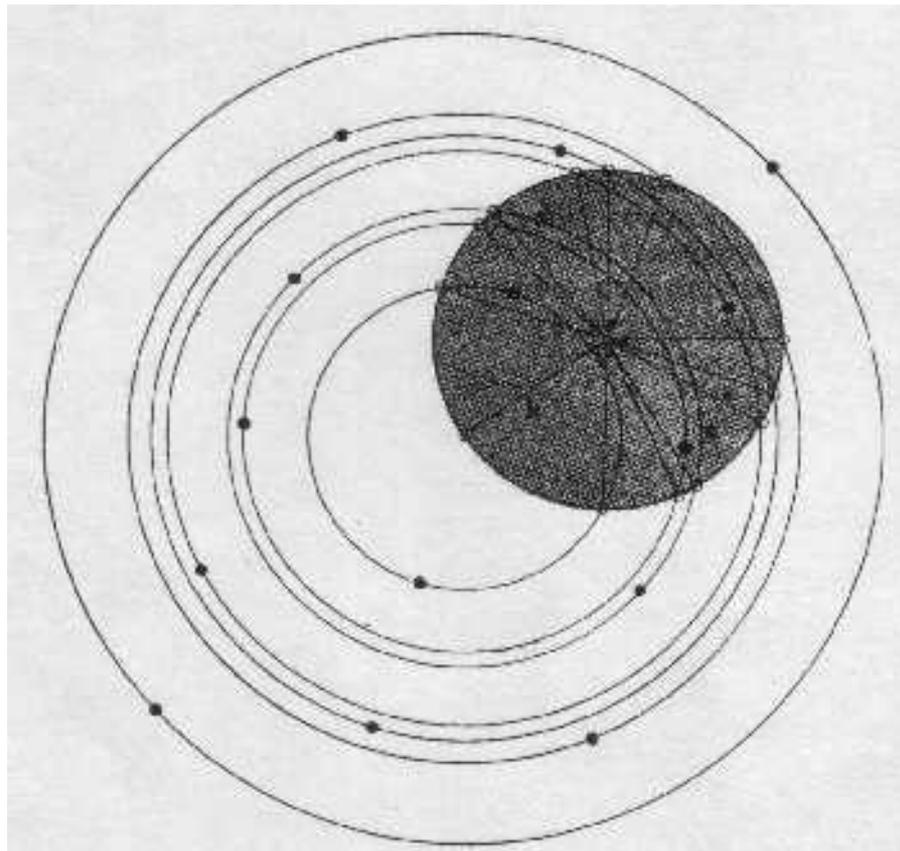
# Метод вращающегося кристалла

- В этом методе используется монохроматическое рентгеновское излучение, но переменный угол падения.
- Практически направление пучка рентгеновских лучей поддерживается постоянным, а изменяется ориентация кристалла.
- В методе вращающегося кристалла его поворачивают вокруг определенных фиксированных осей, регистрируя на фотопленке все брэгговские максимумы, возникающие при повороте.
- При вращении кристалла его обратная решетка поворачивается на тот же самый угол вокруг той же самой оси.
- Следовательно, сфера Эвальда (определяемая фиксированным волновым вектором к падающего луча) неподвижна в  $k$ -пространстве, в то время как вся обратная решетка поворачивается вокруг оси вращения кристалла.
- При повороте каждая точка обратной решетки движется по некоторой окружности;
  - брэгговское отражение происходит каждый раз, когда эта окружность пересекает сферу Эвальда.

Показан случай, когда волновой вектор падающего луча лежит в атомной плоскости, а ось вращения перпендикулярна этой плоскости.

Концентрические окружности— это орбиты, описываемые при вращении векторами обратной решетки, лежащими в плоскости, содержащей  $k$  и перпендикулярной оси вращения.

Каждая точка пересечения такой окружности со сферой Эвальда дает волновой вектор отраженного брэгговского луча.



# Порошковый метод

## (метод Дебая— Шеррера).

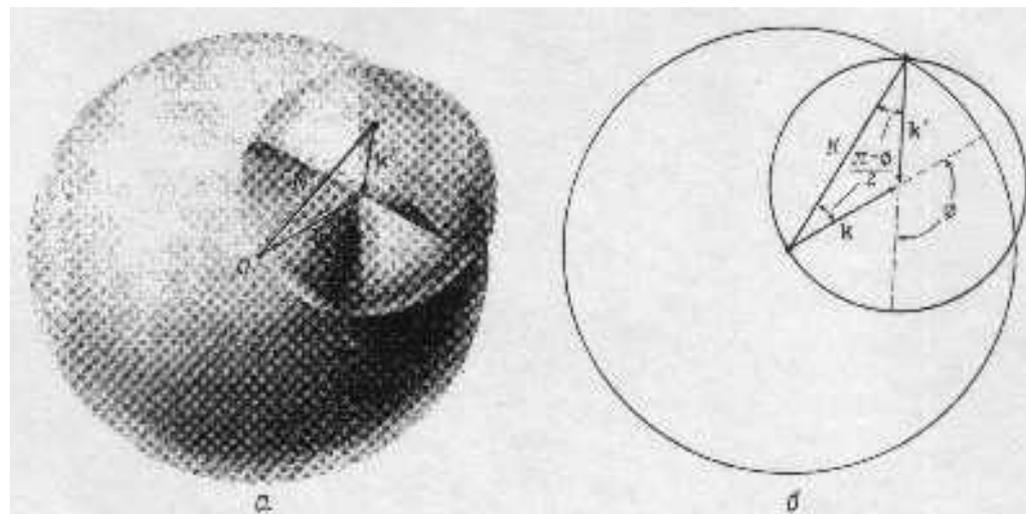
- Метод Дебая;—Шеррера эквивалентен методу вращающегося кристалла, - но теперь ось вращения не фиксирована, а имеет все возможные направления.
- Практически изотропное усреднение по направлениям падения достигается за счет применения поликристаллического образца или порошка
- Кристаллические оси отдельных зерен ориентированы случайно
- Дифракционная картина для порошка совпадает с той, которая получилась бы при объединении дифракционных картин, относящихся ко всем возможным ориентациям монокристалла.
- Чтобы найти брэгговские отражения, теперь необходимо зафиксировать вектор к падающего луча, а вместе с ним сферу Эвальда и разрешить обратной решетке поворачиваться на все возможные углы вокруг начальной точки.
- Тогда каждый вектор  $\mathbf{K}$  обратной решетки производит сферу радиусом  $K$  с центром в начальной точке. Если  $K$  меньше  $2k$ , то такая сфера пересекает по окружности сферу Эвальда

Вектор, соединяющий любую точку на этой окружности с концом вектора  $k$  падающего луча, представляет собой волновой вектор  $k'$ , для которого наблюдается рассеянное излучение.

Каждый вектор обратной решетки с длиной меньше  $2k$  дает конус рассеянного излучения, образующий угол  $\phi$  с направлением падения, причем  $K = 2k \sin 1/2\phi$

Измеряя углы  $\phi$ , при которых наблюдаются брэгговские отражения,

можно определить длины всех векторов обратной решетки, меньшие  $2k$ .



- центр сферы Эвальда (меньшей по размерам) совпадает с концом волнового вектора  $k$  падающего луча, а радиус равен  $k$ , поэтому начальная точка  $O$  лежит на ее поверхности.
- Центр большей сферы расположен в начальной точке, а ее радиус равен  $K$ .
- Две сферы пересекаются по окружности (с учетом перспективы на фигуре она имеет вид эллипса).
- Брэгговские отражения имеют место для любого волнового вектора  $k'$ , соединяющего любую точку, лежащую на этой окружности, с концом вектора  $k$ .
- Рассеянные лучи образуют конус, открытый в направлении, противоположном  $k$ .
- $b$  — плоское сечение фигуры  $a$ , содержащее волновой вектор падающего луча. Треугольник — равнобедренный, поэтому  $K = 2k \sin \frac{1}{2} \Phi$ .

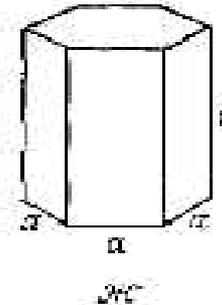
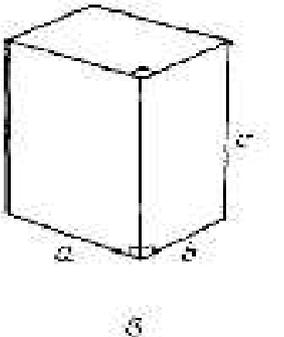
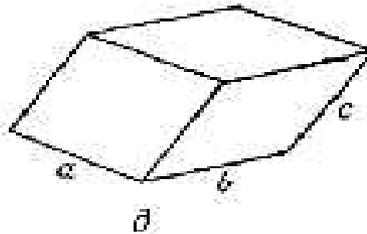
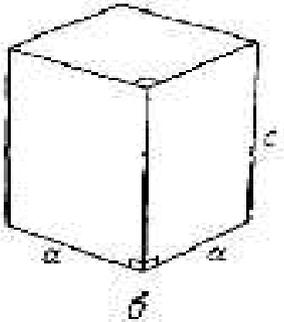
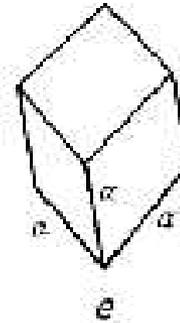
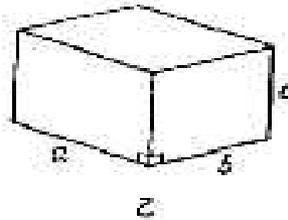
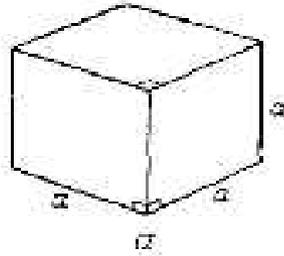
# **Кристаллические структуры**

- Металлы являются кристаллическими материалами, т.е. характеризуются трехмерной периодичностью в расположении атомов. При этом конкретное расположение атомов и расстояния между ними различны для различных металлов, совокупность атомов образует кристаллическую решетку.
- Характеристикой кристаллической структуры является элементарная ячейка – параллелепипед минимальных размеров, в вершинах, а также внутри которого расположены атомы и параллельным перенесением которого можно целиком заполнить пространство.
- Кристаллическая решетка металлов образована катионами, которые связаны подвижными электронами («электронным газом»).
- Такое строение обуславливает электропроводность, ковкость, высокую отражательную способность (блеск) кристаллов.
- Решетка Браве задается путем указания всех жестких операций симметрии (сохраняющих расстояния между всеми точками решетки), которые переводят решетку саму в себя.
- Совокупность таких операций образует группу симметрии, или пространственную группу решетки Браве, которая содержит:

# 7 кристаллических систем и 14 решеток Браве.

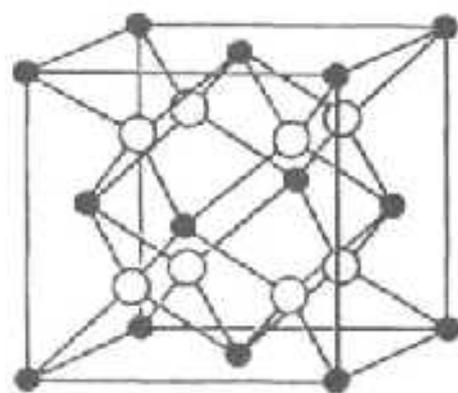
- Пространственная группа решетки Бравесодержит:  
*1. Трансляции на векторы решетки Браве;*
- *2. Операции, оставляющие неподвижной точку решетки;*
- *3. Операции, сочетающие 1 и 2.*
- При изучении операций симметрии без трансляции рассматривается не вся пространственная группа решетки Браве, а лишь операции типа 2. Это подмножество полной группы симметрии РБ называют точечной группой РБ.
- Существует только 7 различных точечных групп РБ. Перечислим все 7 кристаллических систем

**Кубическая система (а). Тетрагональная система (б). Ромбическая система (в).  
Моноклинная система (г). Триклинная система (д). Тригональная система (е).  
Гексагональная система (ж).**



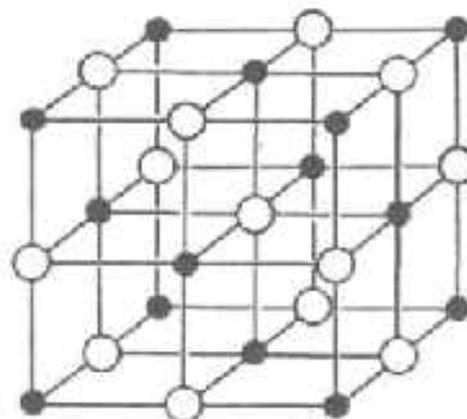
# 14 решеток Браве

- **Кубическая система (3 РБ).** Кубическая система содержит те РБ, точечная группа которых совпадает с группой симметрии куба. Это три решетки Браве - ПК, ОЦК и ГЦК(а)
- **Тетрагональная система (2 РБ).** Понизим симметрию куба (б).
- Для этого возьмем его за противоположные грани и вытянем в прямую призму с квадратным основанием, но с высотой  $c$ , не равной сторонам квадрата (б).
- Группа симметрии такого объекта есть тетрагональная группа. Из простой кубической получим простую тетрагональную. Из ОЦК и ГЦК получим центрированную тетрагональную. ГЦК и ОЦК решетки представляют собой частные случаи центрированной тетрагональной решетки при определенном значении  $c/a$ .
- **Ромбическая система(4).** Переходя к менее симметричным деформациям куба (в), понизим тетрагональную симметрию путем преобразования в прямоугольники квадратные грани. В результате получим объект с тремя взаимно перпендикулярными ребрами неравной длины с ромбической группой симметрии. Из простой тетрагональной получим простую ромбическую. Растягивая простую тетрагональную вдоль диагонали квадрата основания получим **базоцентрированную ромбическую**.
- Из центрированной тетрагональной решетки получим **объемноцентрированную ромбическую** решетку и **гранецентрированную ромбическую** решетку.



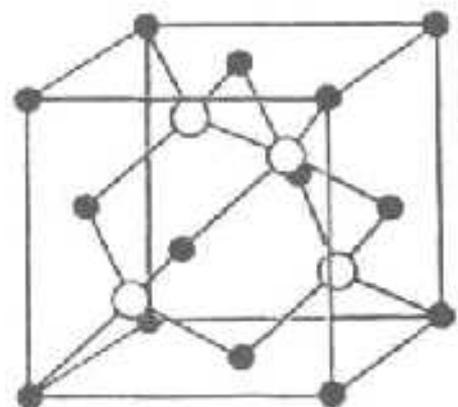
● Ca ○ F

*a*



● Na ○ Cl

*b*

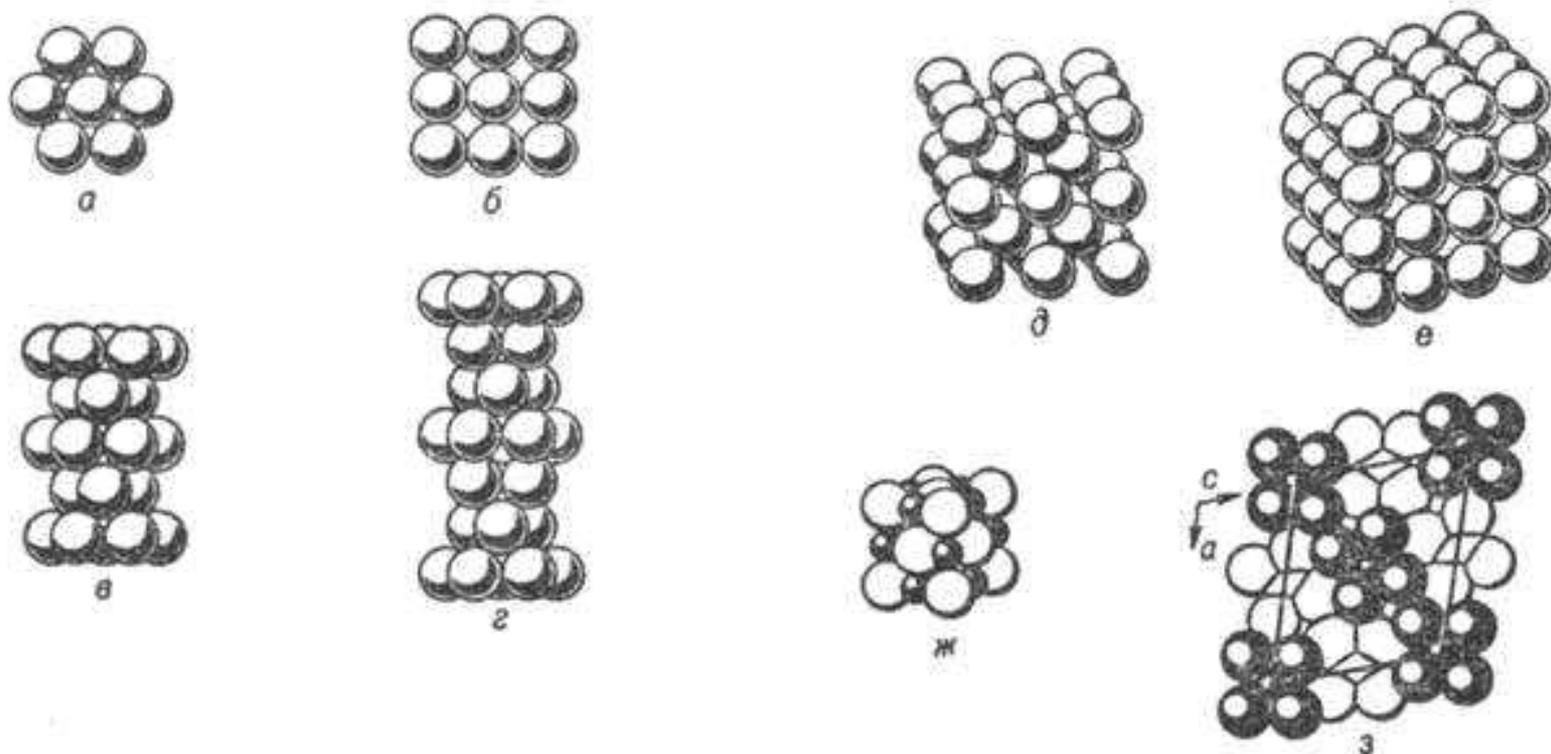


● Zn ○ S

*в*

Рис. 2. Кристаллич. структуры  $\text{CaF}_2$  (*a*),  $\text{NaCl}$  (*b*) и  $\text{ZnS}$  (*в*).

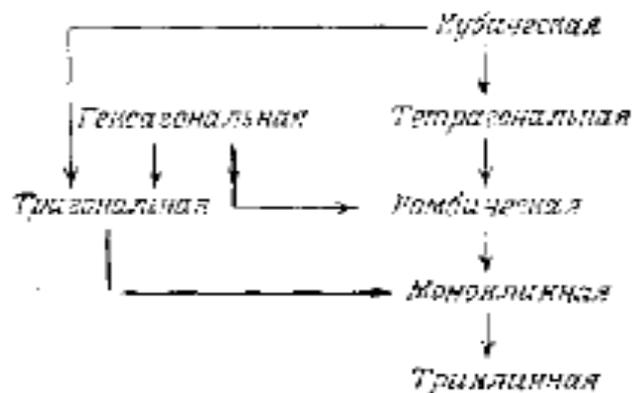
- **Моноклинная система (2 РБ).** Ромбическую симметрию можно понизить, превратив прямоугольные грани, перпендикулярные оси  $c$  ( $v$ ) в произвольные параллелограммы. Полученный объект ( $г$ ) имеет моноклинную группу симметрии.
- Из простой ромбической решетки и из базоцентрированной ромбической решетки получим простую моноклинную решетку Браве.
- Искажая гранецентрированную и объемноцентрированную ромбические решетки получим центрированную моноклинную решетку Браве.
- Двум тетрагональным РБ соответствуют 2 моноклинные решетки.
- Удвоение числа решеток в ромбическом случае связано с различием двумерных групп прямоугольной и прямоугольной центрированной РБ.
- **Триклинная система (1 РБ).** Искажение куба завершится если наклонить ось  $c$  ( $г$ ) так, чтобы она не была перпендикулярна двум другим осям.
- Получающийся объект ( $д$ ) не должен удовлетворять никаким ограничениям, кроме требования параллельности противоположных граней. Искажая таким путем любую из моноклинных решеток Браве можно построить триклинную решетку Браве.
- Эта решетка Браве порождается тройкой основных векторов, не связанных какими-либо соотношениями, и представляет решетку Браве с минимальной симметрией. РБ всегда инвариантна относительно инверсии с центром в любой точке решетки.
- Искажив так куб получили 12 из 14 решеток Браве и 5 из 7 кристаллических систем. Найдем 13-ую РБ и 6-ую систему.
- **Тригональная система (1 РБ).** Тригональная точечная группа описывает симметрию объекта, который получается, если растянуть куб вдоль лобной диагонали ( $e$ ). При таком искажении любой из трех кубических решеток Браве возникает ромбоэдрическая (тригональная) РБ. Она порождается тремя основными векторами равной длины, образующими равные углы друг с другом. Наконец, последняя система не имеет отношения к кубу.
- **Гексагональная система (1 РБ).** Гексагональная точечная группа – это группа симметрии правильной шестиугольной призмы ( $ж$ ). простая гексагональная решетка Браве является единственной в гексагональной системе.
- Эти семь кристаллических систем и 14 решеток Браве исчерпывают все возможные случаи.



Плотные упаковки атомов и молекул в кристаллах: *a* – плотнейший шаровой слой; *б* – плотный шаровой слой; *в* – двуслойная ПШУ; *г* – трехслойная ПШУ; *д* – кубич. объемноцентрир. кладка; *е* – простая кубич. кладка; *ж* – структура NaCl с плотнейшей упаковкой ионов  $\text{Cl}^-$ , ионы  $\text{Na}^+$  – в октаэдрич. пустотах; *з* – упаковка молекул тетраиодэтилена.

# Иерархия симметрий кристаллических систем.

3) Понятие иерархии симметрий кристаллических систем требует некоторого разъяснения. На фиг. 7.7 каждая из кристаллических систем обладает более высокой симметрией по сравнению с теми, которых можно достигнуть, двигаясь от нее по направлению стрелок. Иначе говоря, соответствующая точечная группа решетки Браве не содержит операций, не имеющихся в группах, из которых ее можно достигнуть. На первый взгляд такая схема неоднозначна, поскольку четыре пары: кубическая — гексагональная, тетрагональная — тригональная, кубическая — ромбическая, тетрагональная — ромбическая, ромбическая — моноклиническая, ромбическая — тригональная — моноклиническая, ромбическая — тригональная — тригональная — моноклиническая.



Фиг. 7.7. Иерархия симметрий для семи кристаллических систем.

Каждая точечная группа решетки Браве содержит в себе все другие группы, которых можно достигнуть, двигаясь в направлении стрелок.

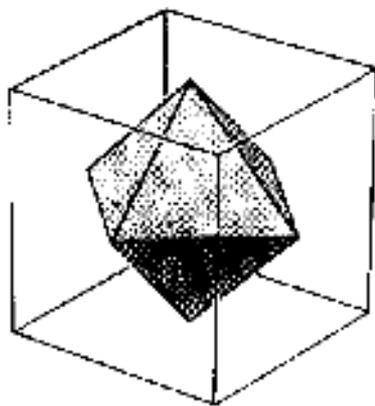
гональная, тетрагональная — тригональная и ромбическая — тригональная системы — не соединены стрелками. Поэтому, казалось бы, можно представить себе объект, все операции симметрии которого принадлежат как к тетрагональной, так и к тригональной группе, но не к группе, лежащей ниже их обеих. Про группу симметрии подобного объекта можно было бы сказать, что она принадлежит сразу тетрагональной и тригональной системам, поскольку для нее нет однозначной системы с более низкой симметрией. Оказывается, однако, что как в этом, так и в трех других неоднозначных случаях все элементы симметрии, общие двум группам из пары, принадлежат группе, находящейся ниже их обеих в иерархии. (Например, любой элемент, общий для тетрагональной и тригональной групп, принадлежит также моноклинической группе.) Поэтому всегда существует только одна-единственная группа с высшей симметрией.

**Элементы симметрии куба.** Кубические кристаллы относятся к высшей категории.

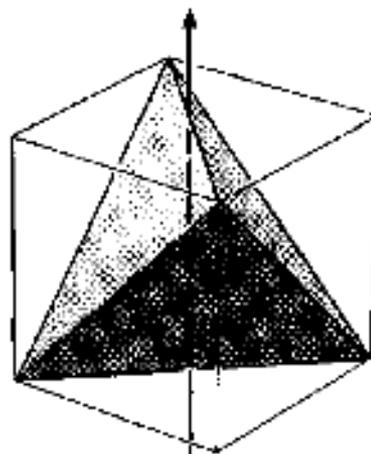
Всякая операция симметрии куба является операцией симметрии правильного октаэдра и наоборот.

Поэтому группа симметрии куба идентична группе октаэдра (а).

Не всякая операция симметрии куба является операцией тетраэдра, так поворот на  $90^\circ$  вокруг вертикальной оси переводит в себя куб, но не тетраэдр(б).



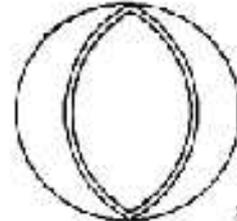
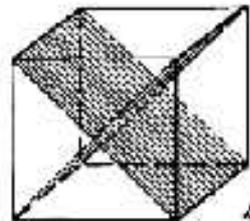
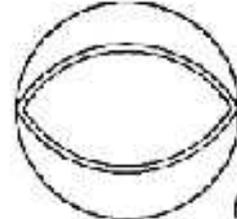
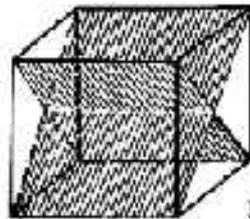
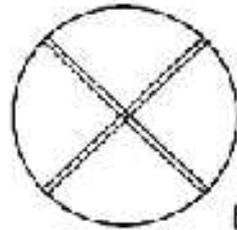
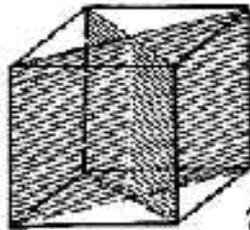
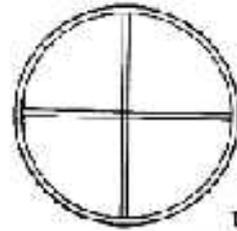
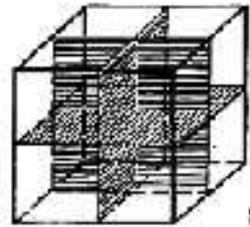
а



б

Плоскости симметрии  
куба и их стереографические

проекции

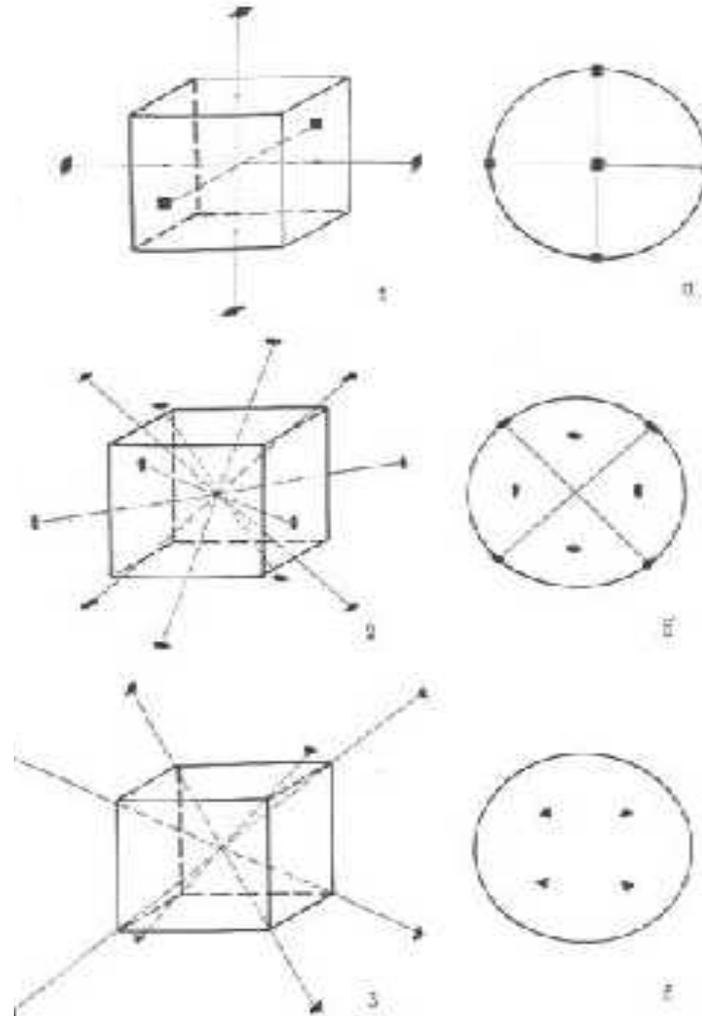


**Оси симетрии куба и их стереографические проекции:**

**1, а – 3L4;**

**2, б – 6L2;**

**3, в – 4L3**



## КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ТОЧЕЧНЫЕ ГРУППЫ И ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ГРУППЫ

Опишем теперь результаты аналогичного анализа, проведенного не для решеток Браве, а для произвольных кристаллических структур. Обратимся к структурам, которые получаются, если произвольный объект подвергнуть трансляциям, образующим решетку Браве, и попытаемся классифицировать группы симметрии таких структур. Они зависят как от симметрии объекта, так и от симметрии решетки Браве. Поскольку мы теперь не требуем, чтобы объекты имели максимальную (т. е. сферическую) симметрию, число групп симметрии значительно возрастает: существует 230 различных групп симметрии решеток с базисами — 230 *пространственных групп*. (Сравните это с четырнадцатью пространственными группами, которые возникают, когда наложено условие полной симметрии базиса.)

*Таблица 7.1*

Точечные и пространственные группы решеток Браве и кристаллических структур

	Решетка Браве (сферически-симметричный базис)	Кристаллическая структура (базис произвольной симметрии)
Число точечных групп	7 (7 кристаллических систем)	32 (32 кристаллографические точечные группы)
Число пространственных групп	14 (14 решеток Браве)	230 (230 пространственных групп)

Точечные группы, возможные для произвольной кристаллической структуры, также все перечислены. Они описывают операции симметрии, переводящие кристаллическую структуру в саму себя и оставляющие при этом неподвижной одну из ее точек, т. е. нетрансляционные элементы симметрии. Кристаллическая структура может иметь тридцать две различные точечные группы; их называют *тридцатью двумя кристаллографическими точечными группами*. (Сравните это с семью точечными группами, которые получаются при требовании полной симметрии базиса.)

**Обозначения Шенфлиса для некубических кристаллографических точечных групп.** Как уже говорилось, горизонтальные ряды табл. 7.3 соответствуют указанным слева обозначениям Шенфлиса. Поясним эти обозначения <sup>1)</sup>.

- $C_n$ : группы содержат только ось  $n$ -го порядка.
- $C_{nh}$ : кроме оси  $n$ -го порядка, группы имеют зеркальную плоскость, содержащую ось вращения, плюс такое число дополнительных вертикальных плоскостей, которого требует существование оси  $n$ -го порядка.
- $C_{nv}$ : кроме оси  $n$ -го порядка, группы содержат зеркальную плоскость, перпендикулярную этой оси.
- $S_n$ : группы содержат только зеркально-поворотную ось  $n$ -го порядка.
- $D_n$ : кроме оси  $n$ -го порядка, группы содержат ось 2-го порядка, перпендикулярную оси  $n$ -го порядка, плюс такое число дополнительных осей 2-го порядка, которого требует существование оси  $n$ -го порядка.
- $D_{nh}$ : эти (наиболее симметричные) группы содержат все элементы группы  $D_n$  плюс зеркальную плоскость, перпендикулярную оси  $n$ -го порядка.
- $D_{nd}$ : группы содержат все элементы группы  $D_n$  плюс зеркальные плоскости, содержащие ось  $n$ -го порядка и делящие пополам углы между осями 2-го порядка.

Рекомендуем читателю самостоятельно убедиться в том, что приведенные в табл. 7.3 объекты действительно обладают симметрией, требуемой их обозначениями Шенфлиса.

**Международные обозначения для некубических кристаллографических точечных групп.** Ряды в табл. 7.3 сгруппированы также в соответствии с указанными справа международными обозначениями. Три символа, используемых в международных обозначениях, совпадают по смыслу с обозначениями Шенфлиса:

$n$  совпадает с  $C_n$ ,

$nh$  совпадает с  $C_{nh}$ . Два символа  $m$  указывают на наличие двух различных типов зеркальных (mirror) плоскостей, содержащих ось  $n$ -го порядка. Чтобы их представить, следует обратиться к изображениям объектов, принадлежащих группам  $6/m$ ,  $4/m$  и  $2/m$ . Они показывают, что ось 2 $j$ -го порядка переработки вертикальную зеркальную плоскость в  $j$  зеркальных плоскостей, но при этом автоматически возникает еще  $j$  других плоскостей, которые делят пополам углы между смежными плоскостями в первом наборе. Ось  $(2j + 1)$ -го порядка, если она переработки вертикальную плоскость в  $2j + 1$  перпендикулярных плоскостей.

## 230 ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ГРУПП

К счастью, мы не будем долго говорить о 230 пространственных группах; отметим лишь, что их число больше, чем можно было бы ожидать. Для каждой кристаллической системы можно построить кристаллическую структуру с иной пространственной группой, помещая объект с симметрией каждой из точечных групп этой системы в каждую из решеток Браве системы. Таким способом, однако, удается получить лишь 61 пространственную группу, как это видно из табл. 7.4.

Таблица 7.4

Перечисление простых пространственных групп

Система	Число точечных групп	Число решеток Браве	Произведение
Кубическая	5	3	15
Тетрагональная	7	2	14
Ромбическая	3	4	12
Моноклинная	3	2	6
Триклинная	2	1	2
Гексагональная	7	1	7
Тригональная	5	1	5
Всего	32	14	61

Мы можем дополнительно насчитать еще пять групп, замечая, что объект с тригональной симметрией, будучи помещен в гексагональную решетку Браве, дает еще не учтенную нами пространственную группу<sup>1)</sup>. Другие семь групп

<sup>1)</sup> Хотя тригональная точечная группа содержится в гексагональной, тригональную решетку Браве нельзя получить из простой гексагональной путем бесконечно малого искажения (в отличие от всех других пар систем, соединенных стрелками в иерархии симметрий на фиг. 7.7). Тригональная точечная группа содержится в гексагональной точечной группе, поскольку тригональную решетку Браве можно рассматривать как простую гексагональную с трехточечным базисом, образуемым точками

$$0; \frac{1}{3} a_1, \frac{1}{3} a_2, \frac{1}{3} c \text{ и } \frac{2}{3} a_1, \frac{2}{3} a_2, \frac{2}{3} c.$$

**Тридцать две точечные группы.**

Система	Международное обозначение		Обозначение Шенфлиса	Формула симметрии
	краткое	полное		
Триклинная	1	1	$C_1$	$L_1$
	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$C_1(S_2)$	C
Моноклинная	2	2	$C_2$	$L^2$
	m	m	$C_s(C_{1h})$	P
	2/m	$\frac{2}{m}$	$C_{2h}$	$L^2PC$
Ромбическая	222	222	$D_2(V)$	$3L^2$
	mm2	mm2	$C_{2v}$	$L^22C$
	mmm	$\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	$D_{2h}(V_h)$	$3L^23PC$

Тетрагональная	$4$	$4$	$C_4$	$L^4$
	$\bar{4}$	$\bar{4}$	$S_4$	$L^2 4$
	$4/m$	$\frac{4}{m}$	$C_{4h}$	$L^4 PC$
	$422$	$422$	$D_4$	$L^4 4P$
	$4mm$	$4mm$	$C_{4v}$	$L^4 4P$
	$\bar{4}2m$	$\bar{4}2m$	$D_{2d}(V_d)$	$L^2_4 LL^2 2P$
	$4/mmm$	$\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	$D_{4h}$	$L^4 4L^2 5PC$

Тригональная	$\bar{3}$	$\bar{3}$	$C_3$	$L^3$
	$\bar{3}$	$\bar{3}$	$C_{3v}(S_6)$	$L^3_6C$
	$32$	$32$	$D_3$	$L^33L^2$
	$3m$	$3m$	$C_{3v}$	$L^33P$
	$\bar{3}m$	$\bar{3}\frac{2}{m}$	$D_{3d}$	$L^3_6L^23PC$

	$6$	$6$	$C_6$	$L^6$
	$\bar{6}$	$\bar{6}$	$C_{3i}$	$L^3P$
	$6/m$	$\frac{6}{m}$	$C_{6i}$	$L_6PC$
Гексагональная	$622$	$622$	$D_6$	$L^6L^2$
	$6mm$	$6mm$	$C_{6v}$	$L^6P$
	$\bar{6}m2$	$\bar{6}m2$	$D_{3i}$	$L^33L^24P$
	$6/mmm$	$\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	$D_{6h}$	$L^6L^37PC$

Кубическая	$23$	$23$	$T$	$3L^2 4L^3$
	$m\bar{3}$	$\frac{2}{m}\bar{3}$	$T_b$	$3L^2 4L^3_6 3PC$
	$432$	$432$	$O$	$3L^2_4 4L^3 6P$
	$\bar{4}3m$	$\bar{4}3m$	$T_d$	$3L^4 4L^3 6L^2$
	$m\bar{3}m$	$\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$	$O_b$	$3L^4 4L^3_6 6L^2 9PC$

## Матрицы генераторов в ортогональной системе координат

1. Триклинная ( $a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$ ):

$$\text{a) } \mathbf{1}: \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

$$\text{б) } \bar{\mathbf{1}}: \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$$

2. Моноклинная ( $a \neq b \neq c; \alpha \neq \gamma = \beta = 90^\circ$ ):

$$\text{a) } \mathbf{2}: \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad \text{б) } \mathbf{m}: \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$$

$$\text{в) } \mathbf{2/m}: \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$$

3. Ромбическая ( $a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$ ):

$$\text{a) } \mathbf{222}: \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

$$\text{б) } \mathbf{mm2}: \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

$$\text{в) } \mathbf{mmm}: \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$$

#### 4. Тетрагональная ( $a=b \neq c, \alpha=\gamma=\beta=90^\circ$ )

$$\text{а) } \mathbf{4} : \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad \text{б) } \bar{\mathbf{4}} : \begin{vmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} \quad \text{в) } \mathbf{422} : \begin{vmatrix} 0 & -1 & 0 \\ : & c & 0 \\ 0 & c & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$$

$$\text{г) } \mathbf{4/m} : \begin{vmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} \quad \text{д) } \mathbf{4mm} : \begin{vmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & : \end{vmatrix}$$

$$\text{е) } \bar{\mathbf{4}2m} : \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} \quad \text{ж) } \mathbf{4mmm} : \begin{vmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} : & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ c & 1 & 0 \\ c & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

#### 5. Тригональная ( $a=b=c, \alpha=\gamma=\beta=90^\circ$ ):

$$\text{а) } \mathbf{3} : \begin{vmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} \quad \text{б) } \mathbf{32} : \begin{vmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$$

$$\text{в) } \mathbf{3m} : \begin{vmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad \text{г) } \bar{\mathbf{3}2} : \begin{vmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

6. Гексагональная ( $a=b \neq c; \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$ ):

$$\text{а) } \mathbf{6}: \begin{vmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad \text{б) } \bar{\mathbf{6}}: \begin{vmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

$$\text{в) } \bar{\mathbf{6}}m2: \begin{vmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad \text{г) } \mathbf{6}22: \begin{vmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$$

$$\text{д) } \mathbf{6/m}: \begin{vmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad \text{е) } \mathbf{6mm}: \begin{vmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

$$\text{ж) } \mathbf{6mmm}: \begin{vmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$$

7. Кубическая ( $a=b=c$ ;  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ):

$$\text{а) } 23: \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad \text{б) } 432: \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

$$\text{в) } m\bar{3}: \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad \text{г) } \bar{4}3m: \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$$

$$\text{д) } m\bar{3}m: \begin{vmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

