








# ТОЧЕЧНЫЕ ГРУППЫ, ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ГРУППЫ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Каждому, кто интересуется кристаллохимией, полезно иметь представления о пространственных группах симметрии, даже если он сам не собирается проводить работы по определению кристаллической структуры веществ. Без таких знаний возможности ученого в значительной степени ограничены. Он вынужден целиком опираться на информацию о кристаллической структуре веществ, которую можно получить лишь из хорошо выполненных рисунков в книгах и журналах либо рассматривая имеющиеся у него трехмерные модели кристаллических веществ. Если же постичь основные принципы организации пространственных групп, то перед ученым открывается возможность самостоятельного изображения структуры. При необходимости ее можно различным образом ориентировать в пространстве и даже конструировать для своих личных целей трехмерные модели кристаллов. Единственное, что необходимо, — это знание конкретных координат атомов в структуре и деталей соответственной пространственной группы.

Излагаемый далее материал адресован в общем не кристаллохимикам, поскольку приводятся в весьма сжатом виде лишь основные сведения о пространственных группах. Многие сложные моменты и тонкости опущены, а все обсуждение направлено главным образом на выявление взаимосвязи между пространственными группами симметрии и координатами атомов, с одной стороны, и трехмерной кристаллической структурой, — с другой. При этом предполагается, что читатель уже знаком с такими понятиями, как элементарная ячейка, кристаллографическая система, решетки Бравэ, закрытые и открытые операции симметрии (эти сведения обобщены в табл. 5.2 и 5.3). Прежде всего познакомимся с кристаллографическими точечными группами, что очень полезно, хотя, как кажется на первый взгляд, лишь косвенно способствует достижению сформулированной выше цели. Точечные группы намного проще, чем пространственные, поскольку в первых отсутствуют элементы трансляционной симметрии. Поэтому вполне логично в качестве первого этапа изучения пространственных групп рассмотреть более простые точечные группы.

Таблица 6.1. Закрытые элементы симметрии

Элементы симметрии	Символ	Графическое изображение, обозначение
Поворотные оси	1	нет
	2	
	3	
	4	
	6	
Инверсионные оси	$\bar{1}$	Нет <sup>а</sup>
	$\bar{2}$ ( $\equiv m$ )	$\bar{6}$
	$\bar{3}$ ( $\equiv 3+\bar{1}$ )	
	$\bar{4}$	
	$\bar{6}$ ( $\equiv 3/m$ )	
Плоскость зеркального отражения	$m$	—

<sup>а</sup> Инверсионная ось  $\bar{1}$  эквивалентна центру симметрии, который в пространственных группах обозначается кружком (O). Однако в точечных группах этот элемент симметрии графического обозначения формально не имеет, несмотря на то что он встречается во многих точечных группах.

<sup>б</sup> Инверсионная ось  $\bar{2}$  не имеет особого графического обозначения. Ее обычно обозначают так же, как плоскость зеркального отражения, поскольку эти элементы симметрии эквивалентны друг другу.

### 6.1. Кристаллографические точечные группы

Кристаллы могут иметь следующие закрытые элементы симметрии: поворотные оси 1, 2, 3, 4 и 6, инверсионные оси  $\bar{1}$ ,  $\bar{2}$ ,  $\bar{3}$ ,  $\bar{4}$  и  $\bar{6}$ , плоскости зеркального отражения  $m$  (они эквивалентны оси  $\bar{2}$ ), причем могут присутствовать как один какой-нибудь элемент симметрии, так и несколько различных сочетаний. Всего существует 32 различные кристаллографические точечные группы, в которые входят разные комбинации закрытых операций симметрии. Далее используются такие же способы обозначения точечных групп, которые рекомендуются в «Интернациональных таблицах» (International Tables for X-ray Crystallography, 1965, v. 1). В табл. 6.1 приведены применяемые символы для обозначения закрытых элементов симметрии. Все 32 то-

Таблица 6.2. Тридцать две кристаллографические точечные группы

Кристаллографическая система	Точечные группы
Триклинная	1, $\bar{1}$
Моноклинная	2, $m$ , $2/m$
Ромбическая	$222$ , $mm2$ , $mmm$
Тетрагональная	$4$ , $\bar{4}$ , $4/m$ , $422$ , $4mm$ , $\bar{4}2m$ , $4/mmm$
Тригональная	$\bar{3}$ , $3$ , $32$ , $3m$ , $\bar{3}m$
Гексагональная	$6$ , $\bar{6}$ , $6/m$ , $622$ , $6mm$ , $\bar{6}m2$ , $6/mmm$
Кубическая	$23$ , $m\bar{3}$ , $432$ , $4\bar{3}m$ , $m\bar{3}m$

точные группы, классифицированные по их принадлежности к различным кристаллографическим системам, перечислены в табл. 6.2 и в приложении (разд. 5).

### 6.1.1. Примеры некоторых точечных групп

Для графического изображения закрытых элементов симметрии, входящих в комплекс элементов симметрии точечных групп, пользуются *стереографическими проекциями*. Их часто применяют, например, в геологии для изображения направлений в кристаллах и для графического представления взаимной ориентации граней кристалла. Для понимания следующего материала надо знать, что элементы симметрии точечных групп изображаются на плоскости внутри круга (проекция сферы), причем одна из осей симметрии, перпендикулярная плоскости круга, проходит через его центр. На рис. 6.1 изображены схемы трех точечных групп, относящихся к ромбической кристаллографической системе, причем каждой группе соответствуют по две диаграммы: справа показано расположение входящих в данную точечную группу элементов симметрии, слева — *системы эквивалентных позиций*, возникающие в результате проведения операций симметрии.

**6.1.1.1. Точечная группа 222.** Эта точечная группа ромбической кристаллографической системы содержит три взаимно перпендикулярные оси второго порядка. Ось, перпендикулярная плоскости рисунка, изображена соответствующим символом в центре круга (рис. 6.1, а, справа). Оси, расположенные горизонтально и вертикально в плоскости рисунка, изображены в виде двух пар соответствующих символов, находящихся на окружности.

Наличие трех взаимно перпендикулярных осей приводит к возникновению в круге *системы эквивалентных позиций*. В дан-

ную систему входят четыре точки. Говорят, что *кратность этих позиций* равна четырем. Эквивалентная позиция на самом деле аналог понятия *одинаковая ориентация*, которым мы пользовались при определении элементов симметрии. Так, наличие одной оси второго порядка означает, что фигура, обладающая

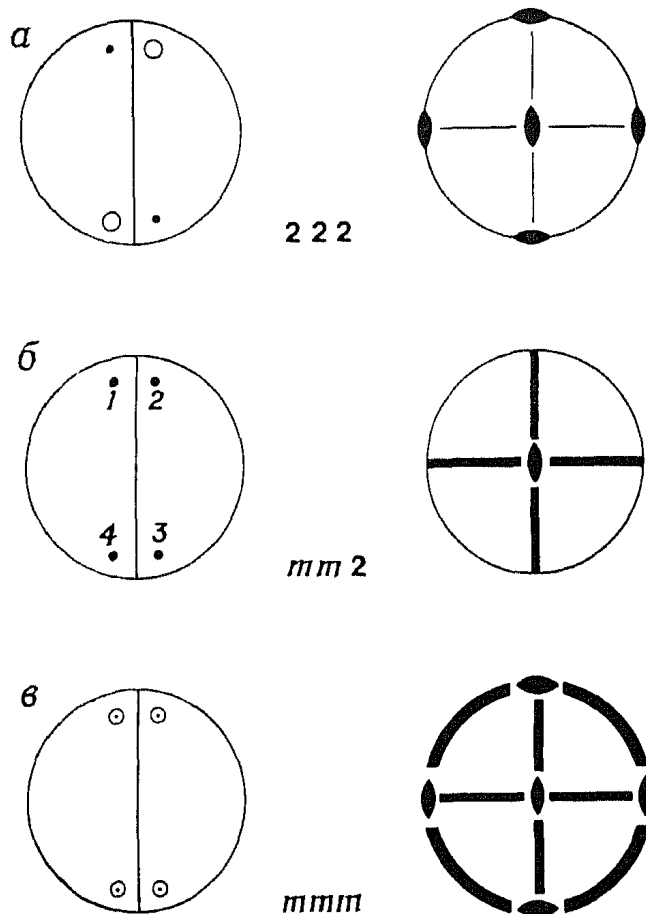


Рис. 6.1. Точечные группы ромбической кристаллографической системы.

такими элементами симметрии, имеет две одинаковые ориентации (т. е. поворот на  $180^\circ$  преобразует эту фигуру в эквивалентную ей фигуру). Другими словами, наличие оси второго порядка означает появление системы эквивалентных позиций, кратность которых равна двум. Темными и светлыми кружками на рис. 6.1, а—в (слева) обозначены эквивалентные позиции, не находящиеся в плоскости чертежа. Будем считать, что темные кружки относятся к позициям над плоскостью рисунка, а светлые — на таком же расстоянии за плоскостью рисунка.

На рис. 6.2 показана последовательность операций, приводящих к возникновению системы эквивалентных позиций в

точечной группе 222. Выберем в качестве исходной позиции некоторую точку на рис. 6.2, а. (Вертикаль, делящая круг пополам, необходима просто для большей наглядности.) Пусть, кроме того, имеется ось второго порядка, перпендикулярная плоскости рисунка; поворот вокруг этой оси приводит к появлению второй эквивалентной точки (рис. 6.2, б). Обе точки расположены на одинаковой высоте над плоскостью чертежа, так как ось второго порядка перпендикулярна плоскости рисунка. При добавлении еще одной, например горизонтальной (в плоскости рисунка), оси второго порядка и проведении соответствующей симметрической операции каждая из точек рис. 6.2, б преобразуется в соответствующий светлый кружок (рис. 6.2, в). Возникает система эквивалентных позиций кратностью 4. Поскольку вторая поворот-

ная ось расположена в плоскости рисунка, то две новые позиции (светлые кружки) должны находиться за плоскостью рисунка. Сравнив рис. 6.2, *в* и *г*, можно заметить, что добавление третьей оси второго порядка, расположенной вертикально в плоскости рисунка, не ведет к возникновению новых эквивалентных позиций по сравнению с четырьмя уже имевшимися на рис. 6.2, *в*. Фактически третья ось симметрии второго порядка присутствует

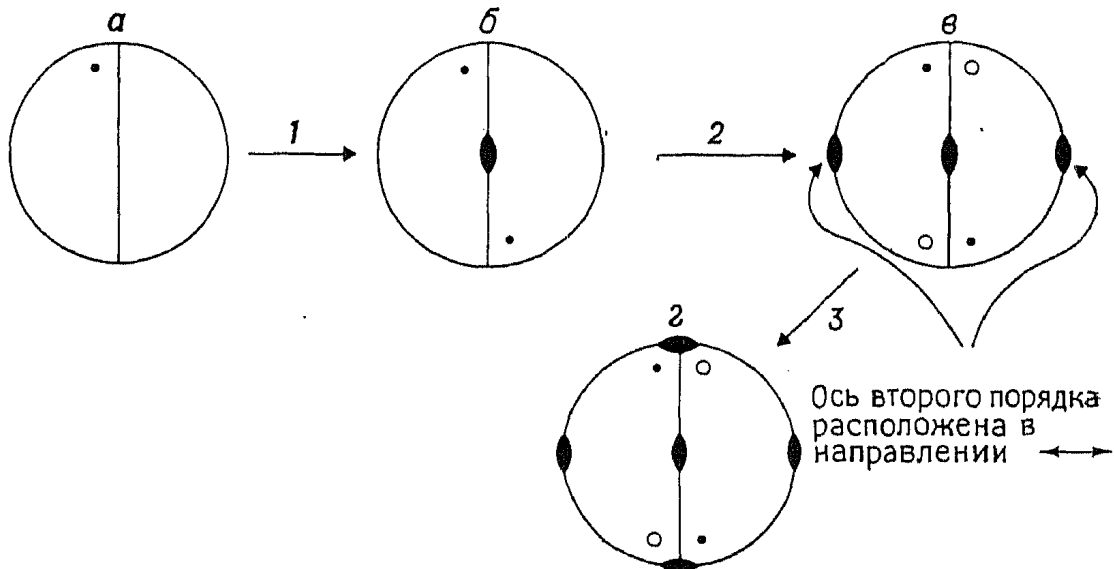


Рис. 6.2. Система эквивалентных позиций для точечной группы 222. 1 — возникновение эквивалентной позиции связано с присутствием оси второго порядка, перпендикулярной плоскости рисунка; 2 — появляется вторая ось второго порядка, расположенная горизонтально в плоскости рисунка; 3 — добавляется еще одна ось второго порядка, расположенная вертикально в плоскости рисунка. Последняя ось появляется как следствие возникновения горизонтальной поворотной оси второго порядка (т. е. переход 2).

уже на рис. 6.2, *в*. Она возникает при поворотах вокруг двух других осей второго порядка. Таким образом, точечную группу 222 можно записать в виде 22 (сокращенная форма записи точечных групп), поскольку указание на присутствие третьей оси второго порядка излишне. Развернутая (более подобная) форма записи точечных групп обычно используется для того, чтобы показать соответствие этих элементов симметрии трем осям координат ромбической элементарной ячейки (табл. 5.2).

**6.1.1.2. Точечная группа  $mm2$ .** Эта точечная группа ромбической кристаллографической системы содержит две плоскости зеркального отражения, расположенные под прямым углом друг к другу, и ось второго порядка, проходящую вдоль линии пересечения этих плоскостей. На рис. 6.1, *б* (справа) ось второго порядка перпендикулярна плоскости чертежа. Плоскости зеркального отражения изображены жирными линиями, располо-

женными горизонтально и вертикально (фактически эти линии — проекция плоскостей зеркального отражения на плоскость рисунка). Система эквивалентных позиций для данной точечной группы также имеет кратность, равную четырем. Точки, входящие в эту систему, расположены на одинаковой высоте выше и ниже плоскости рисунка (рис. 6.1, б, слева). Если исходную точку обозначить цифрой 1, то поворот вокруг оси второго порядка преобразует точку 1 в точку 3. При отражении в вертикальной плоскости симметрии образуются точки 2 (из точки 1) и 4 (из точки 3). Точки 1 и 4, а также 2 и 3 связаны другим элементом симметрии — горизонтальной плоскостью зеркального отражения. При отражении в этой плоскости симметрии кратность системы эквивалентных позиций увеличивается. Как и в предыдущем случае, третий элемент симметрии не является независимым, а порождается двумя другими элементами симметрии. В качестве независимых элементов симметрии выбираются два любых элемента симметрии, так как они порождают третий элемент симметрии.

**6.1.1.3. Точечная группа  $mmm$ .** Эта точечная группа ромбической кристаллографической системы содержит в качестве основных элементов симметрии три взаимно перпендикулярные плоскости зеркального отражения и, следовательно, три взаимно перпендикулярные поворотные оси второго порядка. (Заметим, что обратное утверждение неверно: наличие трех поворотных осей в точечной группе  $222$  не означает присутствие трех плоскостей симметрии). Эти элементы симметрии изображены на рис. 6.1, б (справа). Обозначение элементов симметрии такое же, как и на предыдущих рисунках. Новый символ — жирная окружность — означает наличие плоскости зеркального отражения, расположенной в плоскости чертежа.

В систему эквивалентных позиций точечной группы  $mmm$  входят восемь точек: четыре из них находятся на одинаковой высоте над плоскостью рисунка, четыре другие — на такой же высоте за плоскостью рисунка (рис. 6.1, в, слева). Эта система эквивалентных позиций возникает следующим образом: отражение в двух плоскостях симметрии приводит к появлению четырех эквивалентных точек (как в случае, изображенном на рис. 6.1, б, слева для точечной группы  $mm2$ ), а отражение в плоскости зеркального отражения, расположенной в плоскости рисунка, приводит к возникновению еще четырех точек (рис. 6.1, в, слева).

Для ромбической кристаллографической системы возможны лишь три точечные группы. Другие комбинации элементов симметрии не приводят к появлению новых по сравнению с перечисленными точечных групп. Например, легко показать, что

комбинация  $22t$  дает ту же систему эквивалентных позиций, что и  $mmm$ .

Из трех рассмотренных точечных групп ромбической системы лишь группа  $mmm$  характеризуется наличием центра симметрии  $\bar{1}$ . На рис. 6.3 показано наличие центра симметрии в точечной группе  $\bar{1}$  триклинной кристаллографической системы. Инверсия в точке, отвечающей центру круга, преобразует позицию 1 в позицию 2 (и наоборот). Каждой позиции в точечной группе  $mmm$  соответствует эквивалентная позиция, симметричная данной относительно центра симметрии. В точечных группах  $222$  и  $mt2$  позиции, симметричные относительно какой-либо точки, отсутствуют. Особенности centrosимметричных структур обсуждаются в разд 6.2.

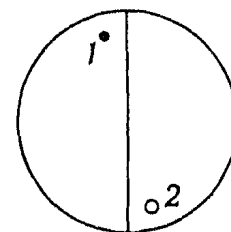


Рис. 6.3. Точечная группа  $\bar{1}$  триклинной кристаллографической системы с центром симметрии.

6.1.1.4. Точечная группа  $32$ . Рассмотрим пример точечной группы тригональной кристаллографической системы, которая содержит одну ось третьего порядка (рис. 6.4). На рис. 6.4, б эта ось ориентирована перпендикулярно плоскости рисунка. В эту точечную группу входят также три оси второго порядка (расположенные в плоскости рисунка) под углом  $60^\circ$  друг к другу. Фактически лишь одна из этих осей второго порядка — независимый элемент симметрии, поэтому данная точечная группа обозначается символом  $32$ . Чтобы отыскать систему эквивалентных позиций в этой точечной группе, начнем рассмотрение с точки 1. Повернем изображение на рис. 6.4 два раза на угол  $120^\circ$  вокруг оси симметрии третьего порядка. В результате получим еще две эквивалентные точки — 3 и 5. Теперь осуществим поворот вокруг оси второго порядка (например, оси  $xh'$  на рис. 6.4, б). Тогда в систему эквивалентных позиций войдут еще три точки:  $1 \rightarrow 4$ ,  $3 \rightarrow 2$ ,  $5 \rightarrow 6$ . Оси  $yy'$  и  $zz'$  возникают автоматически в связи с наличием осей третьего и второго ( $xh'$ ) порядка. Так, ось  $yy'$  связывает позиции 1 и 6, 2 и 5, 3 и 4.

Из 32 различных кристаллографических точечных групп 27 не относятся к кубической кристаллографической системе. Пять из этих точечных групп рассмотрены выше, для оставшихся 22 можно предложить совершенно аналогичные обсуждения. Основные трудности при этом связаны с определением взаимной ориентации различных элементов симметрии в них. Можно сформулировать следующие правила выбора направлений осей и плоскостей симметрии. В моноклинной, гексагональной, триклинной и тетрагональной кристаллографических системах особые оси располагаются перпендикулярно плоскости рисунка

(стереографической проекции). Косая линия в символе точечной группы (например, в  $4/m\bar{m}$ ) указывает на то, что в данном случае поворотной оси четвертого порядка перпендикулярна плоскость зеркального отражения; более точно можно было бы записать:  $(4/m)mm$ . В точечных группах тетрагональной, тригональной и гексагональной кристаллографических систем ось второго порядка (например, в группе  $\bar{4}2m$ ) всегда находится в

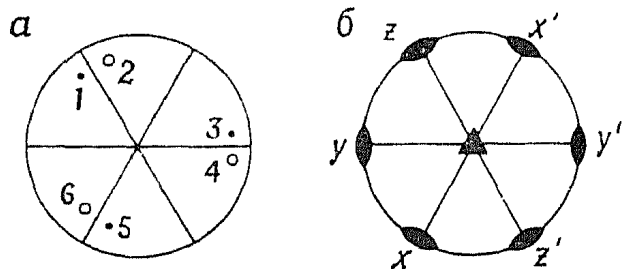


Рис. 6.4. Точечная группа 32 тригональной кристаллографической системы.

в плоскости, перпендикулярной особой оси (в данном случае перпендикулярной оси  $\bar{4}$ ).

Комплекс элементов симметрии пяти точечных групп кубической кристаллографической системы гораздо более сложно изобразить на плоскости, чем в рассмотренных выше случаях. Это объясняется большим количеством

элементов симметрии, входящих в данный комплекс. Многие из этих элементов симметрии расположены не под прямым углом друг к другу. Так, оси третьего и четвертого порядка образуют угол в  $45^\circ$ . В то время как элементы симметрии точечных групп некубических систем можно расположить либо в плоскости стереографической проекции, либо перпендикулярно ей, элементы симметрии точечных групп кубической системы изобразить в таком виде, вообще говоря, невозможно. Для изображения осей третьего порядка в таких точечных группах необходимо использовать наклонные проекции (см. приложение, разд. 5). Мы не будем более подробно останавливаться на точечных группах кубической кристаллографической системы.

### 6.1.2. Примеры закрытых операций симметрии в молекулах: общие и частные позиции

Взаимосвязь закрытых операций симметрии со структурой легче всего проследить на некоторых конкретных примерах строения небольших молекул. Рассмотрим молекулу метилдихлорида  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (рис. 6.5). Она содержит одну ось 2-го порядка, которая делит пополам углы между химическими связями в группировках  $\text{H}-\text{C}-\text{H}$  и  $\text{Cl}-\text{C}-\text{Cl}$  (рис. 6.5,а) и две плоскости зеркального отражения (рис. 6.5,б и в). Ось второго порядка параллельна линии пересечения плоскостей зеркального отражения. Эти элементы симметрии могут быть изображены на стереографической проекции (рис. 6.5,г). На ней ось второго порядка расположена перпендикулярно плоскости рисунка, а плоскости зеркального отражения изображены в виде вертикальной и горизонтальной линий — проекций этих плоскостей симметрии на плоскость рисунка. Сравнив данную стереографическую проекцию с рис. 6.1,б, можно сделать вывод о том,



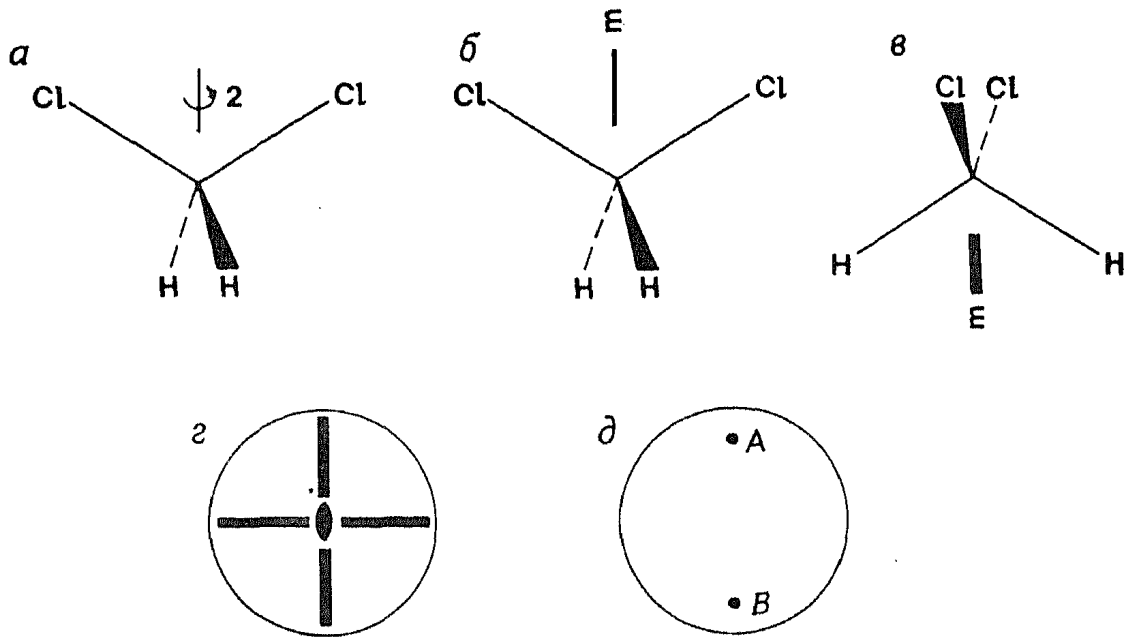


Рис. 6.5. Структура молекулы метилендихлорида и элементы симметрии точечной группы  $mm2$ .

что молекула  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  содержит те же элементы симметрии, что и точечная группа  $mm2$ . Кратность позиций в точечной группе  $mm2$  равна четырем (рис. 6.1, б, слева). В молекуле же  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ситуация несколько иная. Если атом водорода расположен в одной из эквивалентных позиций, то с учетом того, что в молекуле  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  имеется только два атома водорода, можно заключить, что кратность этих позиций равна двум. Чтобы объяснить такое несоответствие, вернемся к рис. 6.1, б (слева). Представим себе, что эквивалентные позиции находятся не рядом с вертикальной плоскостью зеркального отражения, а непосредственно на ней. Тогда, как и в случае, изображенном на рис. 6.5, д, крат-

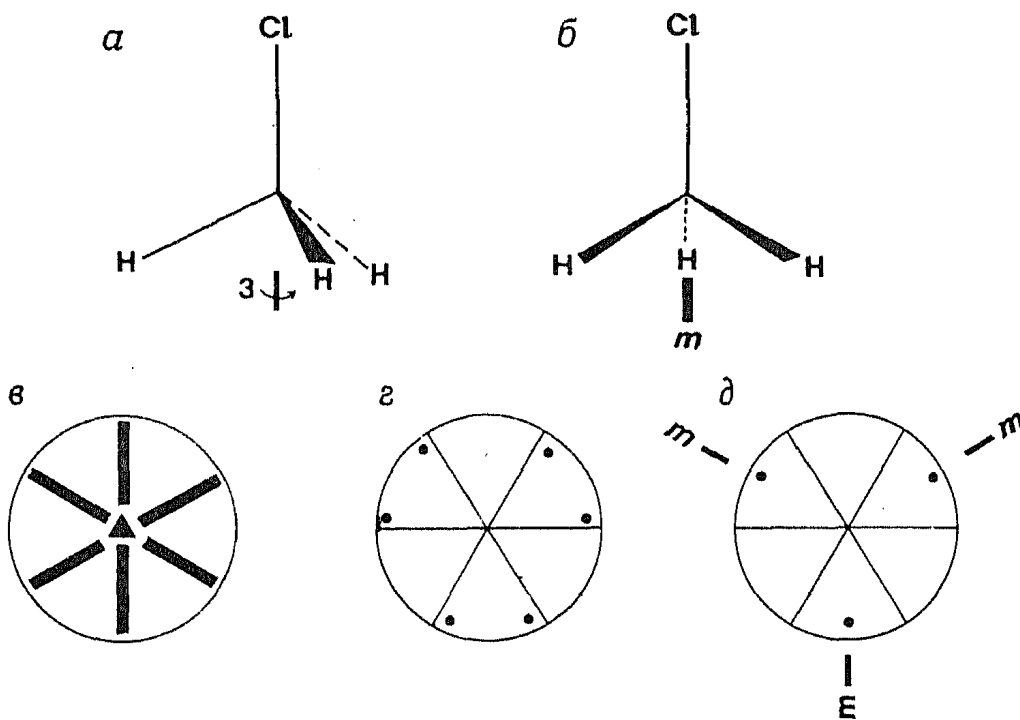


Рис. 6.6. Структура молекулы метилхлорида и элементы симметрии точечной группы  $3m$ .

ность таких позиций будет равна только двум. Таким образом, точки 1 и 2 на рис. 6.1,б (слева) превратятся в одну точку *A* на рис. 6.5,д. Отсюда следует, что необходимо различать *общую позицию* точечной группы и *частную позицию*. Позиция называется частной, если она расположена на каком-либо элементе симметрии (например, на поворотной оси и т. д.).

Рассмотрим в качестве еще одного примера симметрию молекулы метилхлорида  $\text{CH}_3\text{Cl}$  (рис. 6.6). Из рис. 6.6,а видно, что в молекуле имеется одна ось третьего порядка, направленная вдоль связи  $\text{C}-\text{Cl}$ . Оси второго порядка в молекуле отсутствуют, зато имеются три плоскости зеркального отражения, расположенные под углом  $60^\circ$  друг к другу. Одна из этих плоскостей изображена на рис. 6.6,б. Ось третьего порядка совпадает с линией пересечения плоскостей симметрии. Элементы симметрии молекулы показаны на стереографической проекции (рис. 6.6,в), которая совпадает со стереографической проекцией комплекса элементов симметрии точечной группы  $3m$  (см. приложение, разд. 5). На рис. 6.6,г изображены шесть общих эквивалентных позиций точечной группы  $3m$ , т. е. вновь возникает проблема избыточной кратности позиций по сравнению с количеством одинаковых атомов. Чтобы обойти эту трудность, необходимо принять, что эти позиции расположены на плоскостях зеркального отражения (рис. 6.6,д). В этом случае кратность позиций уменьшается до трех.

### 6.1.3. Центросимметричные и нецентросимметричные точечные группы

Из 32 точечных групп 21 группа не содержит центра симметрии. Отсутствие центра симметрии — необходимое, но не достаточное условие оптической активности молекул, а также проявления пьезоэлектрических и пьезоэлектрических свойств (гл. 15). Оптической активностью могут обладать кристаллы, точечные группы симметрии которых относятся к 15 из 21 нецентросимметричных точечных групп. Пьезоэлектрические свойства присущи кристаллам, точечные группы которых относятся к 20 нецентросимметричным точечным группам. Эти сведения полезно знать, например, при поиске новых пьезоэлектриков. Бесмысленно тратить время в попытках обнаружить пьезоэффект в кристаллах, точечные группы которых не относятся к упомянутым выше 20 нецентросимметричным группам! Информация о пьезоэлектрических свойствах тех или иных веществ весьма полезна и для кристаллографов. Она может существенно помочь при расшифровке кристаллической структуры неизвестного вещества, так как ограничивает набор точечных групп данного кристалла. Если у данного вещества обнаружены пьезоэлектрические свойства, то среди его элементов симметрии отсутствует центр симметрии. Однако отсутствие пьезоэффекта вовсе не означает, что точечная и пространственная группы данного кристалла центросимметричные.

## 6.2. Пространственные группы симметрии

Все возможные сочетания элементов симметрии 32 кристаллографических точечных групп и 14 решеток Бравэ (которые в свою очередь возникают при комбинации семи кристаллографи-

ческих систем и различных типов центрировки ячеек) приводят к появлению 230 пространственных групп симметрии\*. Структура любого кристаллического вещества относится к одной из этих пространственных групп. Это, естественно, не означает, что существует всего 230 различных кристаллических структур. Их значительно больше. Ведь форму человеческого тела (внешнюю) также нельзя рассматривать как единственный пример геометрической фигуры, характеризующейся точечной группой  $\bar{2}$ . Та же точечная группа характеризует симметрию внешней формы чайника.

Пространственные группы симметрии возникают при добавлении к симметрическим операциям, входящим в точечную группу, поступательного перемещения (трансляции). Открытые элементы симметрии — винтовые оси и плоскости скользящего отражения — представляют собой комбинации соответствующих закрытых элементов симметрии — поворотных осей и плоскостей зеркального отражения — и трансляции на определенное расстояние (период трансляции). В открытых операциях симметрии поступательное перемещение чередуется с операцией поворота или отражения (разд. 5.3.4). В настоящей книге не приводится полный перечень всех возможных винтовых осей и плоскостей скользящего отражения, а также их условных обозначений. Знакомство с этими условными обозначениями будет происходить у читателя по мере необходимости, причем обсуждаются лишь отдельные примеры наиболее простых пространственных групп. Интересующимся этими вопросами читателям следует обратиться к «Интернациональным таблицам», т. 1. Если на основании приведенных в настоящей книге примеров читатель освоит основные правила работы с данными пространственными группами, ему в дальнейшем будет несложно распространить свои навыки на любые другие, не обсуждаемые здесь пространственные группы.

Для обозначения пространственных групп применяются символы, содержащие от двух до четырех позиций. В первой позиции всегда записывается заглавная буква, обозначающая тип решетки (P, I, A и т. д.). Остальные позиции отвечают некоторым имеющимся элементам симметрии. Если кристаллографическая система характеризуется наличием особых направлений или особых осей (например, ось четвертого порядка в тетрагональных кристаллах), то символ этого элемента симметрии следует непосредственно после буквы, характеризующей тип решетки. Для записи остальных знаков символики не существует

---

\* В 1890 г. Е. С. Федоров впервые доказал, что 32 точечным группам соответствует 230 пространственных групп симметрии, которые часто называют *федоровскими*. — *Прим. перев.*

общих правил, точнее для различных кристаллических систем эти правила различны. Поскольку знание этих правил не является необходимым для характеристики пространственных групп и, как правило, не интересует неспециалистов, подробно останавливаться на них мы не будем.

Пространственные группы изображают обычно в виде параллелограмма, причем плоскость параллелограмма отвечает плоскости  $xu$  элементарной ячейки. Для удобства (рис. 6.7)

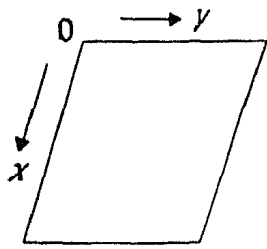


Рис. 6.7. Соглашение об обозначении осей при изображении комплекса элементов симметрии пространственных групп.

точку начала координат помещают в левый верхний угол параллелограмма. В качестве оси  $y$  выбирают горизонтальную ось, в качестве оси  $x$  — вертикальную (на рисунке направление вниз от точки начала координат), а положительное направление оси  $z$  совпадает с прямой, направленной вверх от плоскости рисунка. Для изображения пространственной группы обычно используют два параллелограмма. На левом параллелограмме рисуют системы эквивалентных позиций, на правом — имеющиеся элементы симметрии. Рассмотрим некоторые примеры; каждый из них содержит новую информацию по сравнению с предыдущим.

### 6.2.1. Триклинная группа $P\bar{1}$

Данная пространственная группа (рис. 6.8) характеризуется примитивной решеткой и наличием центров симметрии. На правом параллелограмме обозначены элементы симметрии: центры симметрии в начале координат  $t$ , в середине ребер  $a$  и  $b$  и в центре грани  $C$  (т. е. грани, ограниченной ребрами  $a$  и  $b$ ). Кроме того, центры симметрии (они не изображены на рис. 6.8) на-

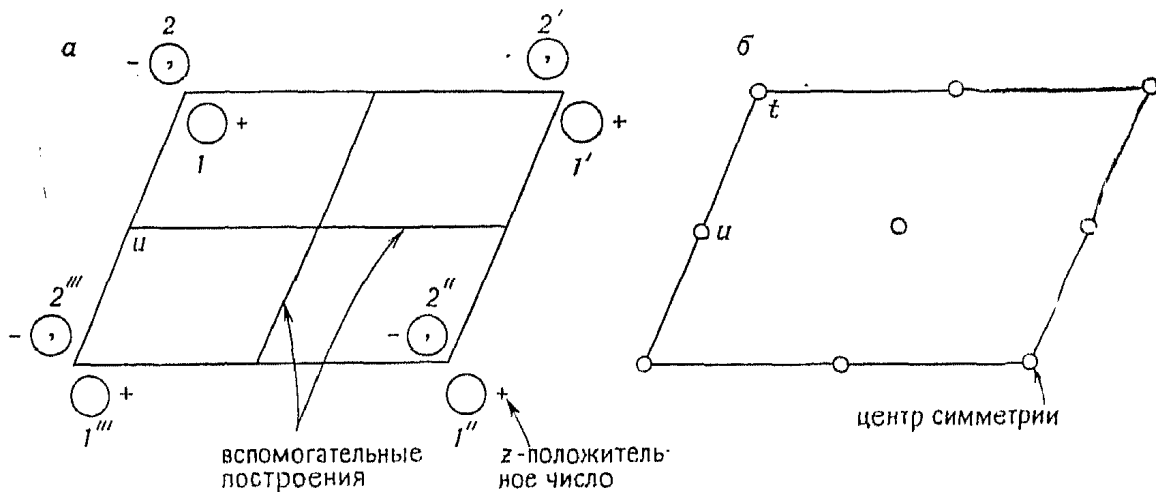


Рис. 6.8. Пространственная группа  $P\bar{1}$ . Координаты эквивалентных позиций:  $x, y, z$  и  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ .

ходятся в центрах других граней, в середине ребра  $c$  и в центре элементарной ячейки.

На левом параллелограмме показано семейство эквивалентных позиций пространственной группы  $P\bar{1}$ . Для его получения необходимо выбрать некоторую начальную точку и путем различных симметрических операций, характерных для данной пространственной группы, найти точки, эквивалентные данной. Удобна как исходная точка позиция  $1$ , расположенная вблизи начала координат. Координаты этой позиции  $x y z$  ( $x, y, z$  — небольшие положительные числа). Положительный знак около позиции  $1$  означает знак координаты  $z$ . По определению элементарной ячейки такая позиция должна присутствовать в любой другой элементарной ячейке. Три такие позиции обозначены на рис. 6.8 символами  $1'$ ,  $1''$  и  $1'''$ .

Рассмотрим прежде всего инверсию в центре симметрии  $t$ , расположенном в начале координат. Точка  $1$  при такой инверсии преобразуется в точку  $2$ . Отрицательный знак при цифре  $2$  означает отрицательное значение координаты  $z$ , а запятая в кружке отражает тот факт, что позиция  $2$  энантиомерна относительно позиции  $1$ . Операция отражения или инверсии состоит в преобразовании левой фигуры в правую. На рис. 6.9 это показано на примере двух тетраэдров, которые расположены в пространстве таким образом, что могут преобразовываться один в другой путем инверсии в центре симметрии. Таким образом, несмотря на то, что отдельный тетраэдр не имеет центра симметрии, группы тетраэдров могут иметь центр симметрии. Позиции  $2'$ ,  $2''$  и  $2'''$  на рис. 6.8 возникают из позиции  $2$ , так как это эквивалентные позиции в соседних элементарных ячейках.

Следующий этап состоит в определении координат эквивалентных позиций. Координаты  $x, y, z$  выражаются в долях соответствующих периодов решетки и обозначают расстояния от данной позиции до соответствующей оси. Пусть позиция  $1$  имеет координаты  $x, y, z$ . Тогда координаты позиции  $2$ :  $-x, -y, -z$ . Координаты позиции  $2''$ :  $1-x, 1-y, -z$  и т. д. Если какая-либо позиция находится вне рассматриваемой элементарной ячейки, то эквивалентную ей позицию можно найти и внутри рассматриваемой ячейки. Это обычно делают путем добавления или вычитания  $1$  от одной или нескольких координат данной позиции. Позиция  $2''$  расположена вне ячейки, так как ее координата  $z$  отрицательна. Эквивалентная ей позиция внутри рассматриваемой ячейки получается путем перемещения данной ячейки в направлении  $z$ . Таким образом, координаты эквивалентной позиции внутри данной элементарной ячейки запишутся следующим образом:  $1-x, 1-y, 1-z$ . Более кратко эти координаты можно записать в виде  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ . Итак, кратность эквивалентных позиций в элементарной ячейке пространственной группы  $P\bar{1}$

равна двум. Эквивалентные точки имеют координаты  $x, y, z$  (позиция 1) и  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$  (на  $c$  выше позиции 2'').

Для получения системы эквивалентных позиций элементарной ячейки пространственной группы  $P\bar{1}$  необходимо наличие лишь одного центра симметрии. Остальные центры симметрии порождаются данным центром симметрии. Например, центр симметрии в точке  $u$  возникает потому, что такие позиции, как 1 и 2''', 2 и 1''' и др. симметричны относительно точки  $u$ . В этом

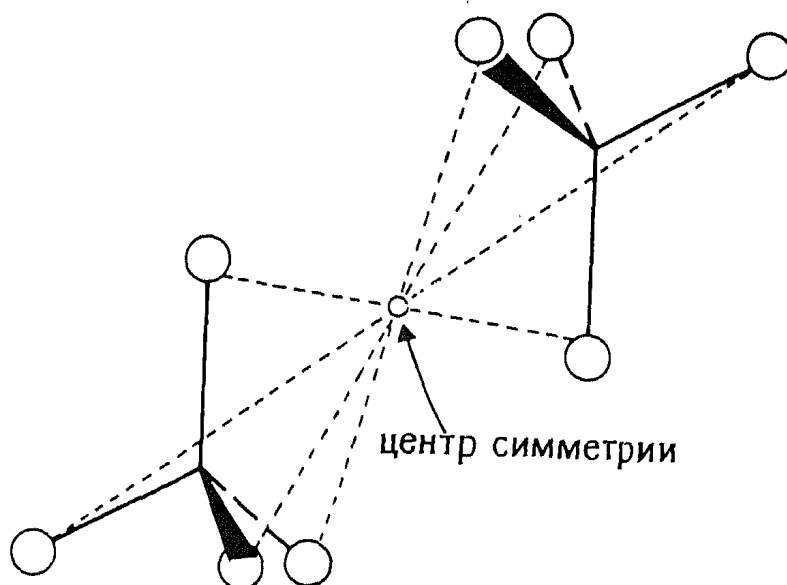


Рис. 6.9. Два тетраэдра, симметричные относительно центра симметрии.

можно убедиться, сравнив координаты всех четырех точек или обратив внимание на положение этих точек на рис. 6.8. Так, позиции 2''' и 1 находятся на одной прямой, проходящей через точку  $u$  по разные стороны и на одинаковом расстоянии от этой точки.

Позиции  $x, y, z$  и  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$  называются *общими позициями*. Общей позицией называют любую позицию, для которой справедливо соотношение  $0 < x, y, z < 1$ . В некоторых случаях позиции  $x, y, z$  и  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$  совпадают друг с другом, например если  $x = y = z = 1/2$ . В таком случае кратность эквивалентных позиций равна единице. Эти позиции называют частными. Частные позиции в пространственной группе  $P\bar{1}$  — это такие общие позиции, которые расположены в центрах симметрии. Поэтому координаты частных позиций:  $(0, 0, 0)$ ;  $(1/2, 0, 0)$ ;  $(0, 1/2, 0)$ ;  $(0, 0, 1/2)$ ;  $(1/2, 1/2, 0)$ ;  $(1/2, 0, 1/2)$ ;  $(0, 1/2, 1/2)$ ;  $(1/2, 1/2, 1/2)$ . Они соответствуют вершинам, центрам ребер, граней и центру элементарной ячейки.

6.2.2. Моноклиная группа  $C_2$ 

Согласно принятой договоренности об обозначении особых осей второго порядка в моноклиных пространственных группах, в качестве такой оси обычно принимают ось  $b$ . К сожалению, такой выбор не соответствует ситуации в тетрагональной, тригональной и гексагональной ячейках, где в качестве особой оси принята ось  $c$ . Однако для моноклиной ячейки такой подход настолько общепринят, что его вряд ли можно изменить. Итак, если ось второго порядка совпадает с осью  $b$ , то проекция элементарной ячейки на плоскость  $xy$  представляет собой

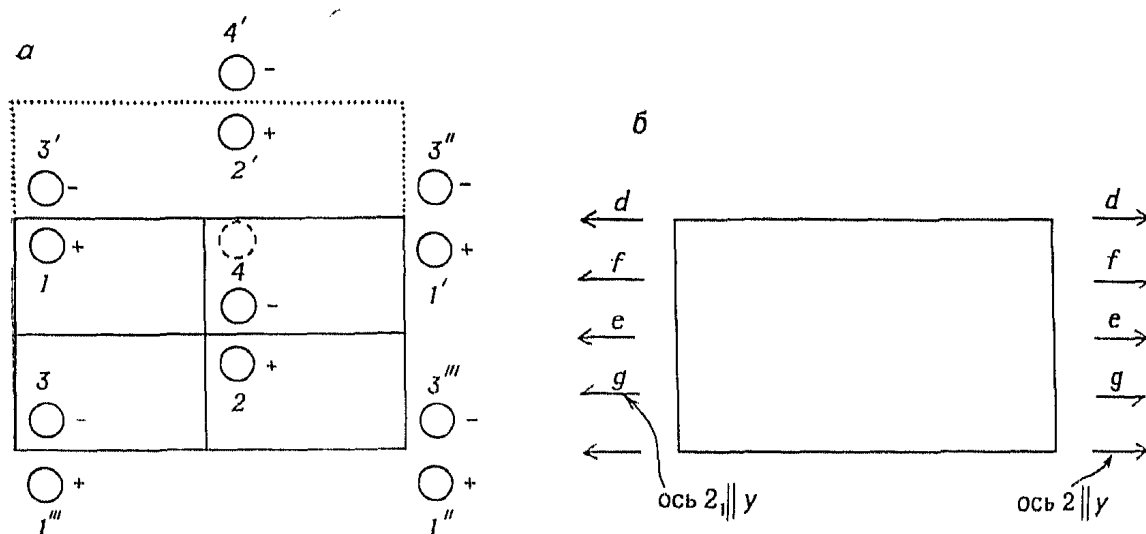


Рис. 6.10. Пространственная группа  $C_2$  моноклиной кристаллографической системы. Координаты эквивалентных позиций:  $0, 0, 0: x, y, z; \bar{x}, y, \bar{z}; 1/2, 1/2, 0: x+1/2, y+1/2, z; 1/2-x, 1/2+y, \bar{z}$ .

прямоугольник (так как  $\gamma=90^\circ$ ), который изображен на рис. 6.10. Поскольку  $\beta \neq 90^\circ$ , то ось  $z$  расположена не перпендикулярно плоскости рисунка, а наклонно.

Моноклиная базоцентрированная решетка пространственной группы  $C_2$  характеризуется наличием узлов решетки в начале координат (координаты  $0, 0, 0$ ) и в центре граней, ограниченных ребрами  $a$  и  $b$  (координаты  $1/2, 1/2, 0$ ). Поэтому любой позиции с координатами  $x, y, z$  в данной пространственной группе соответствует позиция с координатами  $x+1/2, y+1/2, z$  (т. е.  $(x, y, z) + (1/2, 1/2, 0)$ ). Изображение такой центрировки отсутствует на рис. 6.10, б. Этот случай изображен только на рис. 6.10, а. Порождающим элементом симметрии в пространственной группе  $C_2$  выступает поворотная ось второго порядка  $d$ , совпадающая с  $b$  (т. е. при  $x=0, z=0$ ) и расположенная в плоскости рисунка (обозначена стрелкой). Другие элементы симметрии возникают в результате сочетания поворота вокруг оси второго порядка и центрировки ячейки. Этими элементами

симметрии являются поворотная ось второго порядка  $e$ , параллельная  $b$  и пересекающая ось  $x$  в точке  $1/2$ , а ось  $z$  в точке  $0$ , и две винтовые оси второго порядка ( $f$  и  $g$ ), также параллельные  $b$  и пересекающие ось  $x$  в точках  $1/4$  и  $3/4$  и ось  $z$  в точке  $0$ . Винтовые оси, расположенные в плоскости рисунка, обозначены полустрелками.

Кратность эквивалентных позиций в пространственной группе  $C_2$  равна четырем. Проследим, как возникает система эквивалентных позиций. Выберем в качестве примера общей позиции точку  $1$ . Позиции  $1'$ ,  $1''$  и  $1'''$  — эквивалентные ей позиции в соседних элементарных ячейках. Поскольку ячейка базоцентрирована, то внутри нее возникает еще одна эквивалентная позиция  $2$ , которая получается из позиции  $1$  путем ее перемещения на  $(1/2, 1/2, 0)$ . При повороте позиции  $1$  вокруг оси второго порядка  $d$  на угол  $180^\circ$  возникает позиция  $3'$ . Поскольку координата  $z$  позиции  $1$  положительна, то координата  $z$  позиции  $3'$  должна быть отрицательной. Аналогично позиции  $2$  и  $4'$  преобразуются друг в друга путем поворота вокруг той же оси второго порядка. Позиции  $4$  и  $4'$  — идентичные позиции в соседних элементарных ячейках. Позиция  $4$  возникает также из  $3'$  в результате того, что ячейка базоцентрирована.

Позиции  $1$  и  $3$ ,  $2$  и  $4$ ,  $1'''$  и  $3'$  и др. связаны порожденной поворотной осью второго порядка  $e$ . Винтовая ось второго порядка  $f$  связывает, например, позиции  $1$  и  $4$ : под действием трансляции позиция  $1$  перемещается на половину периода решетки вдоль оси  $y$  (при этом координаты  $x$  и  $z$  этой точки не меняются) и попадает в позицию, отмеченную штриховым кружком, а затем при повороте на  $180^\circ$  вокруг оси, параллельной оси  $y$  и пересекающей ось  $x$  в точке  $1/4$ , а ось  $z$  в точке  $0$ , попадает в позицию  $4$ . Повторение этой симметрической операции преобразует позицию  $4$  в позицию  $1'$ , которая эквивалентна исходной позиции  $1$ . Аналогично связаны позиции  $3'$ ,  $2$  и  $3''$ ;  $3$ ,  $2'$  и  $3'''$ ;  $1'''$ ,  $4'$  и  $1''$  и т. д. Винтовая ось  $g$  связывает в свою очередь позиции  $3$ ,  $2$  и  $3'''$  и т. д.

Позиции  $1-4$  имеют следующие координаты:  $x, y, z$ ;  $x+1/2, y+1/2, z$ ;  $\bar{x}, y, -z$ ;  $1/2-x, 1/2+y, -z$ . Поскольку позиции  $3$  и  $4$  находятся за плоскостью рисунка, они не попадают в выбранную элементарную ячейку. Внутри данной элементарной ячейки позиции, эквивалентные  $3$  и  $4$ , имеют координаты:  $\bar{x}, y, \bar{z}$  и  $1/2-x, 1/2+y, \bar{z}$ . При этом вторая группа эквивалентных позиций связана с первой условием центрировки ячейки (т. е. к координатам позиций первой группы следует добавить  $(1/2, 1/2, 0)$ , чтобы получить координаты второй группы). В справочниках (например, в «Интернациональных таблицах») обычно приводятся координаты позиций лишь первой группы с указанием на то, что координаты остальных эквивалентных позиций полу-



чаются из условий центрировки. Это значительно сокращает и упрощает обозначения эквивалентных позиций в более сложных пространственных группах высшей категории.

Кратность общих позиций пространственной группы  $C2$  равна четырем. Если эти позиции находятся на поворотных осях второго порядка, кратность их уменьшается до двух, и они становятся частными позициями. Так, например, если  $x=z=0$ , то две позиции имеют координаты  $0, y, 0$  и  $1/2, y+1/2, 0$ . Вторая группа частных позиций появляется при  $x=0, z=1/2$ . (Читатель может проверить самостоятельно, что существует еще одна ось второго порядка, параллельная  $b$  и пересекающая ось  $x$  в точке  $0$ , а ось  $z$  в точке  $1/2$ . Эта ось не изображена на рис. 6.10. Она находится на  $c/2$  выше оси  $d$ .)

Ранее уже указывалось, что центрировка решетки или наличие открытых элементов симметрии ведет к систематическому погасанию рефлексов на рентгенограммах. Для кристаллов пространственной группы  $C2$  на рентгенограммах присутствуют лишь такие рефлексы, индексы  $hkl$  которых удовлетворяют условию  $h+k=2n$ , поскольку решетка базоцентрированная. Наличие винтовой оси  $2_1$ , параллельной  $b$ , налагает следующее условие появления рефлексов  $0k0$ :  $k=2n$ . Последнее условие, вообще говоря, является также следствием базоцентрированности решетки, так как в том случае, если  $h=l=0$ , условие  $h+k=2n$  сводится к условию  $k=2n$ .

### 6.2.3. Моноклинная группа $C2/m$

Комплекс элементов симметрии и система эквивалентных позиций данной пространственной группы приведена на рис. 6.11. Эта пространственная группа также характеризуется базоцентрированной решеткой ( $C$ ), но в отличие от предыдущего примера в число элементов симметрии этой группы входит плоскость зеркального отражения, перпендикулярная ( $\perp$ ) оси второго порядка. Согласно принятой договоренности, ось второго порядка расположена параллельно  $b$ , и, следовательно, плоскость зеркального отражения — это плоскость  $xz$ . В элементарной ячейке имеются две плоскости зеркального отражения: одна проходит через начало координат, другая сдвинута вдоль оси  $y$  на расстояние  $b/2$ . На рис. 6.11 эти плоскости изображены жирными вертикалями. Как и в случае пространственной группы  $C2$ , в число элементов симметрии пространственной группы  $C2/m$  входят две поворотные оси второго порядка, параллельные  $b$  и пересекающие  $a$  в точках  $0$  и  $1/2$ , и две винтовые оси второго порядка  $2_1$ , также параллельные  $b$ , но пересекающие  $a$  в точках  $1/4$  и  $3/4$ . Все эти оси  $2$  и  $2_1$  расположены в плоскости  $xy$ , т. е.  $c=0$ . Еще одна группа осей симметрии распо-

ложена на высоте  $c=1/2$  над плоскостью рисунка (на рис. 6.11 эти оси не изображены). Кроме того, как будет показано ниже, в число элементов симметрии данной пространственной группы входят центры симметрии и плоскости скользящего отражения.

Кратность системы общих эквивалентных позиций для пространственной группы  $C2/m$  равна восьми. Вся система эквивалентных позиций генерируется из исходной позиции  $1$  путем про-

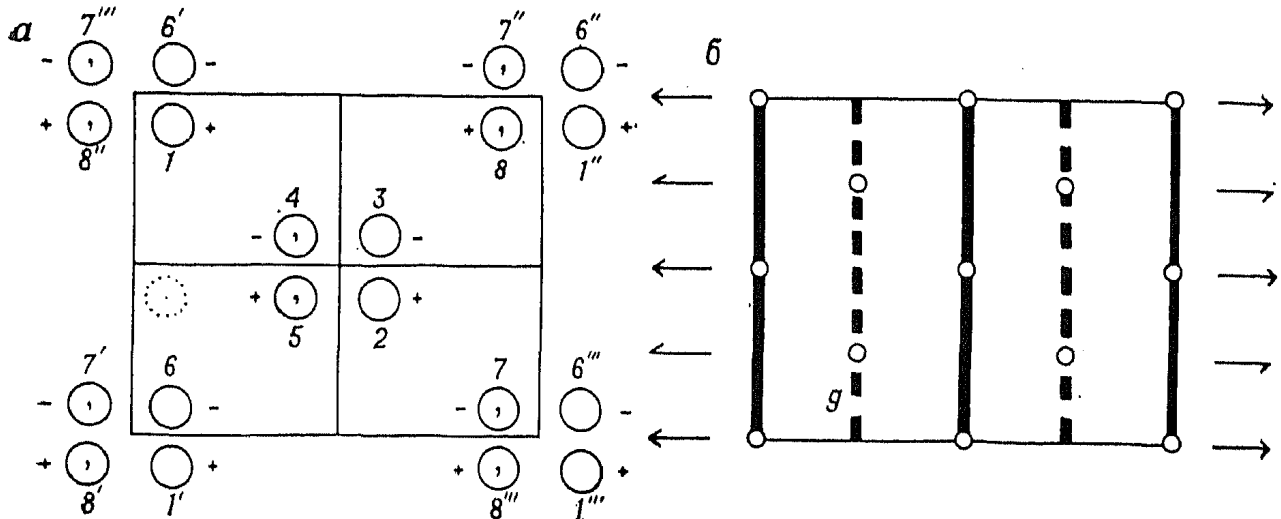


Рис. 6.11. Пространственная группа  $C2/m$  моноклинной кристаллографической системы. Координаты эквивалентных позиций:  $0, 0, 0$ ;  $x, y, z$ ;  $x, \bar{y}, z$ ;  $\bar{x}, y, \bar{z}$ ;  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ ;  $1/2, 1/2, 0$ ;  $1/2+x, 1/2+y, z$ ;  $1/2+x, 1/2-y, z$ ;  $1/2-x, 1/2+y, \bar{z}$ ;  $1/2-x, 1/2-y, \bar{z}$ .

ведения различных симметрических операций (поворот вокруг оси второго порядка, отражение в плоскости симметрии) и использования особенностей центрировки элементарной ячейки. Так, условие центрировки ячейки позволяет получить позицию  $2$ , эквивалентную позиции  $1$ , путем трансляции на  $1/2, 1/2, 0$ . При повороте вокруг оси второго порядка, проходящей через начало координат, позиция  $1$  преобразуется в позицию  $6'$ . Аналогичным образом ось второго порядка, проходящая через точку  $a=1/2, c=0$ , связывает позиции  $3$  и  $2$ . В то же время позиция  $3$  возникает также как позиция, эквивалентная позиции  $6'$ , с учетом центрировки ячейки. При отражении в плоскости симметрии, проходящей через начало координат, позиция  $1$  преобразуется в  $8''$ , позиция  $6'$  — в  $7'''$ . Заметим, что и позиция  $1$ , и позиция  $8''$  лежат выше плоскости рисунка на одной высоте, а запятая внутри символа позиции  $8''$  означает, что она энантиомерна позиции  $1$ . Позиции  $4$  и  $5$  связаны с  $3$  и  $2$  плоскостью зеркального отражения, проходящей через точку с координатами  $(0, 1/2, 0)$ ; позиции же  $4$  и  $5$  возникают как эквивалентные позиции точек  $7'''$  и  $8''$  при учете центрировки ячейки.

Приведем координаты всех восьми эквивалентных позиций (если в скобках указан номер позиции, то соответствующая точка находится внутри выбранной элементарной ячейки):  $x, y, z$  (1);  $x+1/2, y+1/2, z$  (2);  $1/2-x, 1/2+y, \bar{z}$ ;  $1/2-x, 1/2-y, \bar{z}$ ;  $1/2+x, 1/2-y, z$  (5);  $\bar{x}, y, \bar{z}$ ;  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ ;  $x, \bar{y}, z$  (8). Эту систему эквивалентных позиций можно разбить на две группы по четыре позиции, связанные друг с другом условием центрировки ячейки. Координаты позиций обеих групп указаны на рис. 6.11. В данной пространственной группе существуют также частные позиции, например если точка имеет координату  $y=0$ , то эта позиция будет иметь кратность, равную четырем (координаты эквивалентных точек:  $x, 0, z$ ;  $\bar{x}, 0, \bar{z}$ ;  $x+1/2, 1/2, z$ ;  $1/2-x, 1/2, \bar{z}$ ). Если две координаты позиции равны нулю ( $x=y=0$ ), а координата  $z=1/2$ , то возникает частная двукратная позиция  $(0, 0, 1/2$  и  $1/2, 1/2)$ .

Сочетание плоскости зеркального отражения, перпендикулярной оси второго порядка, и центрировки ячейки порождает несколько новых элементов симметрии. К ним относятся винтовые оси  $2_1$ , параллельные  $b$ , центры симметрии в плоскости скользящего отражения. Например, центр симметрии в начале координат связывает позиции 1 и 7''', 6' и 8''. Жирная штриховая линия на рис. 6.11,  $b$  обозначает плоскость скользящего отражения  $g$ . Соответствующей ей симметрической операцией является трансляция на расстояние  $a/2$  и отражение в плоскости, перпендикулярной  $b$ . Проследим отражение со скольжением точки 1 в данной плоскости. При трансляции на  $a/2$  позиция 1 преобразуется в позицию, обозначенную штриховой окружностью; при отражении в плоскости  $g$ , пересекающей ось  $b$  в точке  $1/4$ , эта позиция преобразуется в позицию 5. Повторение этой операции преобразует позицию 5 в позицию 1', которая эквивалентна исходной позиции 1. Аналогично плоскость скользящего отражения, проходящая через точку с координатами  $(0, 3/4, 0)$ , связывает позиции 8, 2 и 8'''.

Наличие плоскостей скользящего отражения в кристалле можно иногда обнаружить по погасанию отдельных рефлексов на рентгенограмме. Так, при наличии плоскостей скользящего отражения, аналогичных плоскости  $g$ , условием существования рефлексов  $h0l$  является  $h=2n$  (т. е. наблюдаются отражения от плоскостей  $h0l$ , у которых  $h$  — четное число). В пространственной группе  $C2/m$  это условие вытекает из более общего условия систематического погасания рефлексов, связанного с центрировкой ячейки, поскольку в базисцентрированной решетке условием существования рефлексов  $hkl$  является  $h+k=2n$ . Таким образом, в данном случае из рентгеновских данных невозможно однозначно сделать вывод о существовании плоскостей скользящего отражения.

6.2.4. Ромбическая группа  $P222_1$ 

Эта пространственная группа ромбической кристаллографической системы характеризуется примитивной решеткой, наличием поворотных осей второго порядка, параллельных  $x$  и  $y$ , и винтовой оси второго порядка, параллельной  $z$ . Особенность данной пространственной группы (рис. 6.12) заключается в том, что поворотная ось второго порядка, параллельная  $y$ , находится выше плоскости рисунка на  $1/4$ . Это затрудняет наглядное

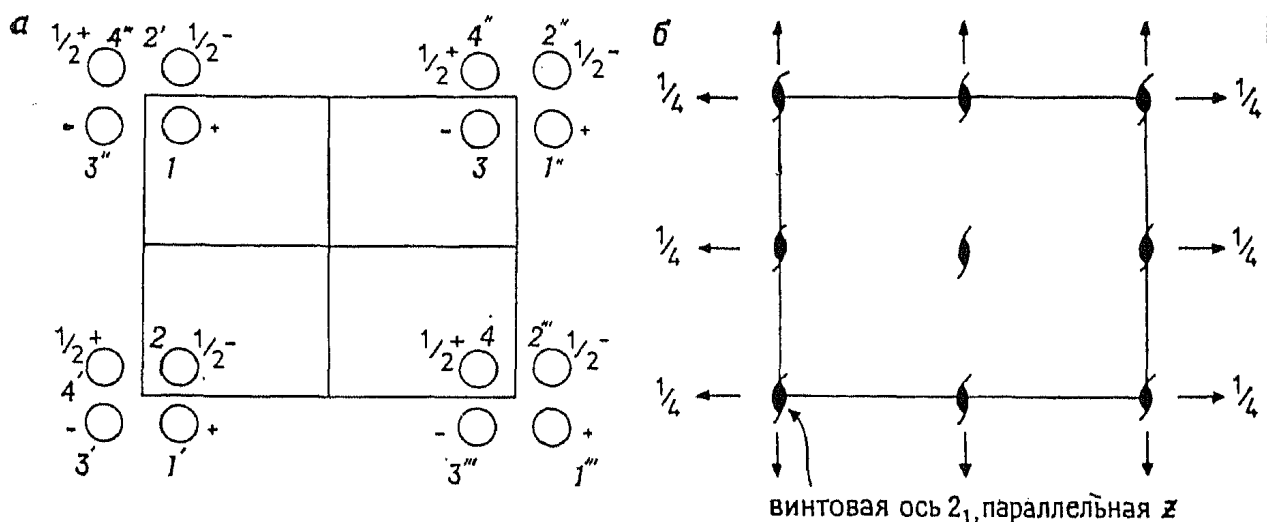


Рис. 6.12. Пространственная группа  $P222_1$  ромбической кристаллографической системы. Координаты эквивалентных позиций:  $x, y, z$ ;  $x, \bar{y}, \bar{z}$ ;  $\bar{x}, \bar{y}, 1/2+z$ ;  $\bar{x}, y, 1/2-z$ .

представление в сего семейства эквивалентных позиций. Рассмотрим прежде всего поворот вокруг оси, параллельной  $y$  и проходящей через точку с координатами  $0, 0, 1/4$ ). Координата  $z$  исходной позиции  $1$  выражена небольшим положительным числом  $+z$ . Поворотная ось второго порядка находится на высоте  $z=1/4$ , поэтому позиция  $1$  находится *ниже* этой оси на расстоянии  $1/4-z$ . При повороте вокруг данной оси позиция  $1$  преобразуется в новую позицию  $2'$ , которая находится выше оси на расстоянии  $1/4-z$  от нее. Таким образом, координата  $z$  точки  $2'$  равна  $1/4+(1/4-z)=1/2-z$ . Рассмотрим теперь ось второго порядка, параллельную  $x$  и проходящую через начало координат (т. е.  $b=c=0$ ). При повороте вокруг этой оси позиция  $1$  преобразуется в  $3''$ , позиция  $2'$  — в  $4'''$ . Эти две симметрические операции (поворот вокруг осей, параллельных осям  $y$  и  $x$ ) порождают все семейство эквивалентных позиций для данной пространственной группы. Третья ось — винтовая ось  $2_1$ , параллельная  $z$ , — порождается двумя другими осями. Ось  $2_1$  связывает, например, позиции  $1$  и  $4'''$ , т. е. позиция  $1$  преобразуется в  $4'''$  при трансляции на  $c/2$  и последующем повороте на  $180^\circ$

вокруг оси  $c$ . Аналогично связаны позиции  $2'$  и  $3''$ . На рис. 6.12 указаны координаты эквивалентных позиций. Единственным элементом симметрии, существование которого приводит к систематическому погасанию рефлексов на рентгенограммах, является винтовая ось  $2_1$ , параллельная  $z$ , т. е. из всех рефлексов с индексами  $00l$  на рентгенограммах присутствуют только те, у которых  $l=2n$ . В пространственной группе  $P222_1$  имеется несколько семейств частных двукратных позиций, например при  $y=z=0$  (т. е.  $x, 0, 0; \bar{x}, 0, 1/2$ ).

### 6.2.5. Ромбическая группа $F222$

Особенность данной пространственной группы состоит в том, что она характеризуется гранецентрированной решеткой. Как видно из рис. 6.13, это ведет к значительному увеличению числа элементов симметрии и эквивалентных позиций. Основными (порождающими) элементами симметрии являются три пересекающиеся оси второго порядка, параллельные  $x, y$  и  $z$  и прохо-

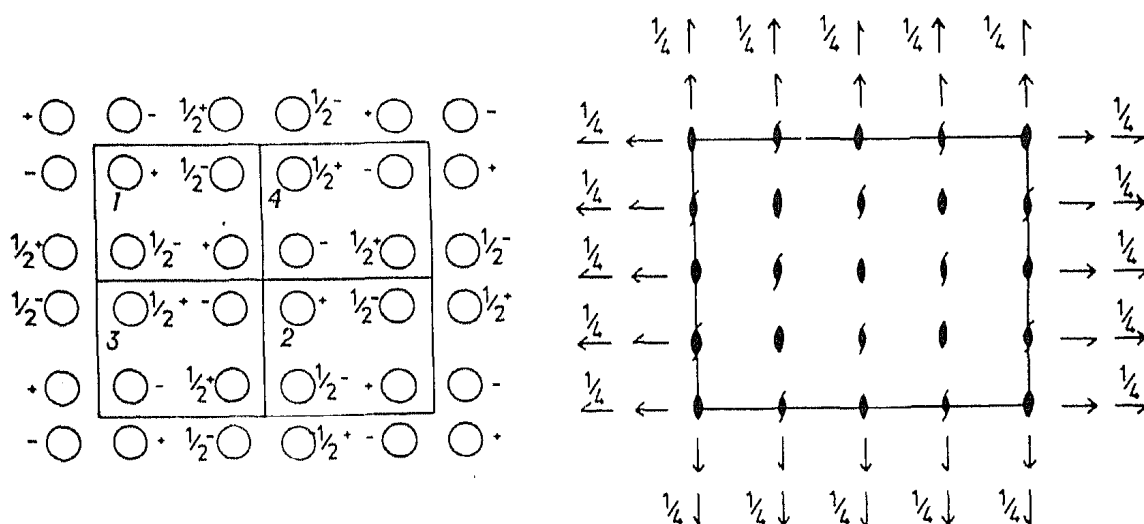


Рис. 6.13. Пространственная группа  $F222$  ромбической кристаллографической системы. Координаты эквивалентных позиций:  $0, 0, 0$ ;  $x, y, z$ ;  $\bar{x}, \bar{y}, z$ ;  $x, \bar{y}, \bar{z}$ ;  $\bar{x}, y, \bar{z}$ ;  $0, 1/2, 1/2$ ;  $x, y+1/2, z+1/2$ ;  $\bar{x}, 1/2-y, 1/2+z$ ;  $x, 1/2-y, 1/2-z$ ;  $\bar{x}, 1/2+y, 1/2-z$ ;  $1/2, 0, 1/2$ ;  $1/2+x, y, 1/2+z$ ;  $1/2-x, \bar{y}, 1/2+z$ ;  $1/2+x, \bar{y}, 1/2-z$ ;  $1/2-x, y, 1/2-z$ ;  $1/2, 1/2, 0$ ;  $1/2+x, 1/2+y, z$ ;  $1/2-x, 1/2-y, z$ ;  $1/2+x, 1/2-y, \bar{z}$ ;  $1/2-x, 1/2+y, \bar{z}$ .

дящие через начало координат. Другие оси второго порядка порождаются этими элементами. Среди них можно упомянуть в качестве примера ось, параллельную  $b$  и пересекающую элементарную ячейку в точке с координатами  $1/4, 0, 1/4$ , или ось, параллельную  $c$  и пересекающую элементарную ячейку в точке с координатами  $1/4, 1/4, 0$ . Кроме поворотных осей возникает много винтовых осей  $2_1$ , например ось, параллельная  $c$  при  $a=0$  и  $b=1/4$ , или другая ось, параллельная  $a$  при  $b=1/4$  и  $c=0$ .

Кратность общей системы эквивалентных позиций в пространственной группе  $F222$  равна 16. В соответствии с условием центрировки эти позиции можно разбить на четыре группы:  $(0, 0, 0)$ ;  $(1/2, 1/2, 0)$ ;  $(1/2, 0, 1/2)$  и  $(0, 1/2, 1/2)$ . Так, позиция 1  $(x, y, z)$  связана с позициями 2, 3 и 4  $(x+1/2, y+1/2, z)$ ;  $(x+1/2, y, z+1/2)$  и  $(x, y+1/2, z+1/2)$  условием центрировки. Совсем несложно преобразовать позиции 1—4 в другие эквивалентные позиции, проводя соответствующие симметрические операции. На рис. 6.13 указаны координаты эквивалентных позиций.

### 6.2.6. Тетрагональная группа $I4_1$

Основной осью симметрии данной пространственной группы (рис. 6.14) является винтовая ось  $4_1$ , параллельная  $z$ . Существуют четыре такие оси, которые пересекают элементарную ячейку в точках  $x=1/4, y=1/4$ ;  $x=3/4, y=1/4$ ;  $x=1/4, y=3/4$  и

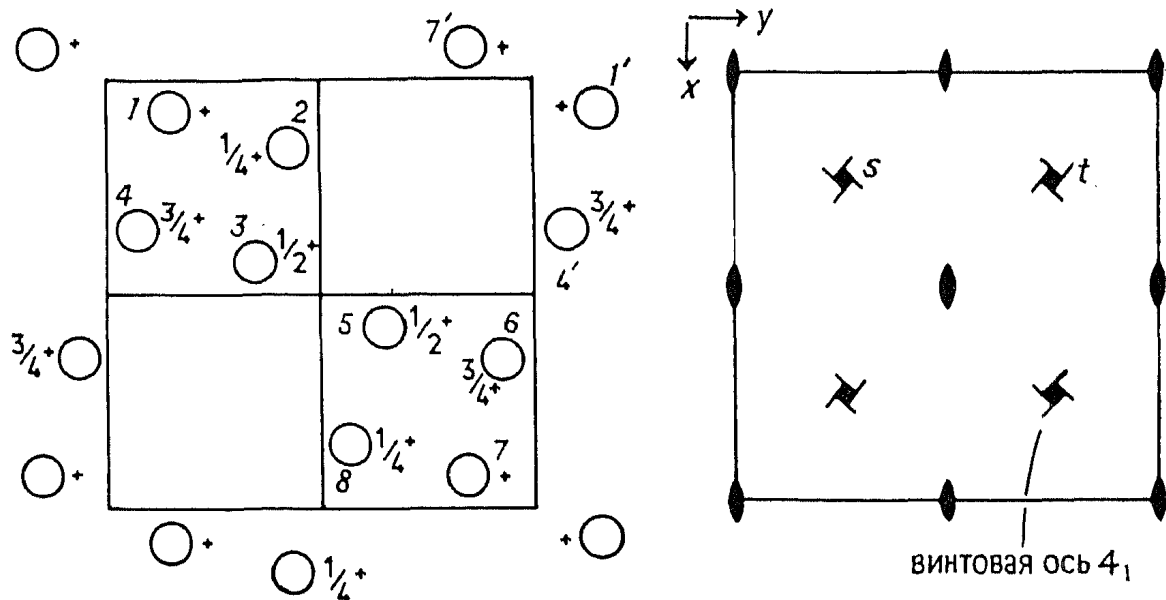


Рис. 6.14. Пространственная группа  $I4_1$  тетрагональной кристаллографической системы. Координаты эквивалентных позиций:  $0, 0, 0$ ;  $x, y, z$ ;  $\bar{x}, \bar{y}, z$ ;  $\bar{y}, 1/2+x, 1/4+z$ ;  $y, 1/2-x, 1/4+z$ ;  $1/2, 1/2, 1/2$ ;  $x+1/2, y+1/2, z+1/2$ ;  $1/2-x, 1/2-y, 1/2+z$ ;  $1/2-y, x, 3/4+z$ ;  $1/2+y, \bar{x}, 3/4+z$ .

$x=3/4, y=3/4$ . Операция винтового поворота вокруг оси  $4_1$  представляет собой поворот на  $90^\circ$  вокруг этой оси и сдвиг вдоль оси поворота на  $1/4$  трансляции по данному направлению. Позиции 1—4 связаны между собой винтовой осью  $4_1$ , обозначенной на рис. 6.14 символом  $s$ . Можно заметить, что эти позиции расположены по спирали вокруг оси  $s$ . Для обозначения винтовых осей  $4_1$  использованы два разных символа —  $s$  и  $t$ , которые указывают на то, что поворот вокруг этих осей идет в разных направлениях. Символом  $s$  обозначена ось, вращающаяся по часо-

вой стрелке, а символом  $t$  — ось, вращающая против часовой стрелки (т. е. последовательность позиций по высоте следующая:  $7'$ ,  $2$ ,  $5$ ,  $4'$ ).

Позиции  $1-4$  и  $5-8$  связаны между собой, поскольку ячейка является объемноцентрированной. Кратность эквивалентных позиций равна восьми. Координаты эквивалентных позиций указаны на рис. 6.14. Основные элементы симметрии порождают оси второго порядка, параллельные оси  $z$ . При составлении правил систематического погасания рефлексов на рентгенограммах структур данной пространственной группы необходимо учитывать два обстоятельства. Во-первых, для объемноцентрированной решетки разрешенными являются такие рефлексы  $hkl$ , у которых  $h+k+l=2n$ . Во-вторых, при наличии винтовой оси  $4_1$  из всех рефлексов  $00l$  наблюдаются лишь те, у которых  $l=4n$ .

### 6.3. Пространственные группы и кристаллические структуры

Дальнейшее обсуждение имеет целью показать, как на основании известной пространственной группы и координат атомов построить модель кристаллической структуры (или изобразить ее графически с помощью рисунка). В качестве примера более или менее подробно рассмотрим две кристаллические структуры. Позже (гл. 7) дан более систематический кристаллохимический обзор структур.

#### 6.3.1. Структура перовскита $SrTiO_3$

Вот основные сведения, которые необходимо знать для построения модели кристаллической структуры перовскита:

*Элементарная ячейка:* кубическая,  $a=3,905 \text{ \AA}$

*Пространственная группа:*  $R\bar{3}m$  (№ 221 в «Интернациональных таблицах», т. 1)

*Координаты атомов:* Ti  $0, 0, 0$ ; (позиция  $1(a)$ )

Sr  $1/2, 1/2, 1/2$  (позиция  $1(b)$ )

O  $0, 0, 1/2$  (позиция  $3d$ )

Структура перовскита относительно проста, несмотря на то что она принадлежит к весьма сложной пространственной группе  $R\bar{3}m$ . Дело в том, что все ионы в структуре перовскита занимают частные позиции. Кратность общей системы эквивалентных позиций для пространственной группы  $R\bar{3}m$  равна сорока восьми. Однако ионы расположены на закрытых элементах симметрии, и, следовательно, кратность частных позиций понижена. Ионы титана занимают частную однократную позицию в начале координат элементарной ячейки, символ  $1(a)$  указывает на то, что кратность позиции равна единице, а буква  $a$  указывает на тип частной позиции, согласно классифика-

ции Викоффа. Ион стронция также занимает частную однократную позицию  $1(b)$  в центре элементарной ячейки. Ион кислорода занимает частную трехкратную позицию  $3(d)$ . Координаты

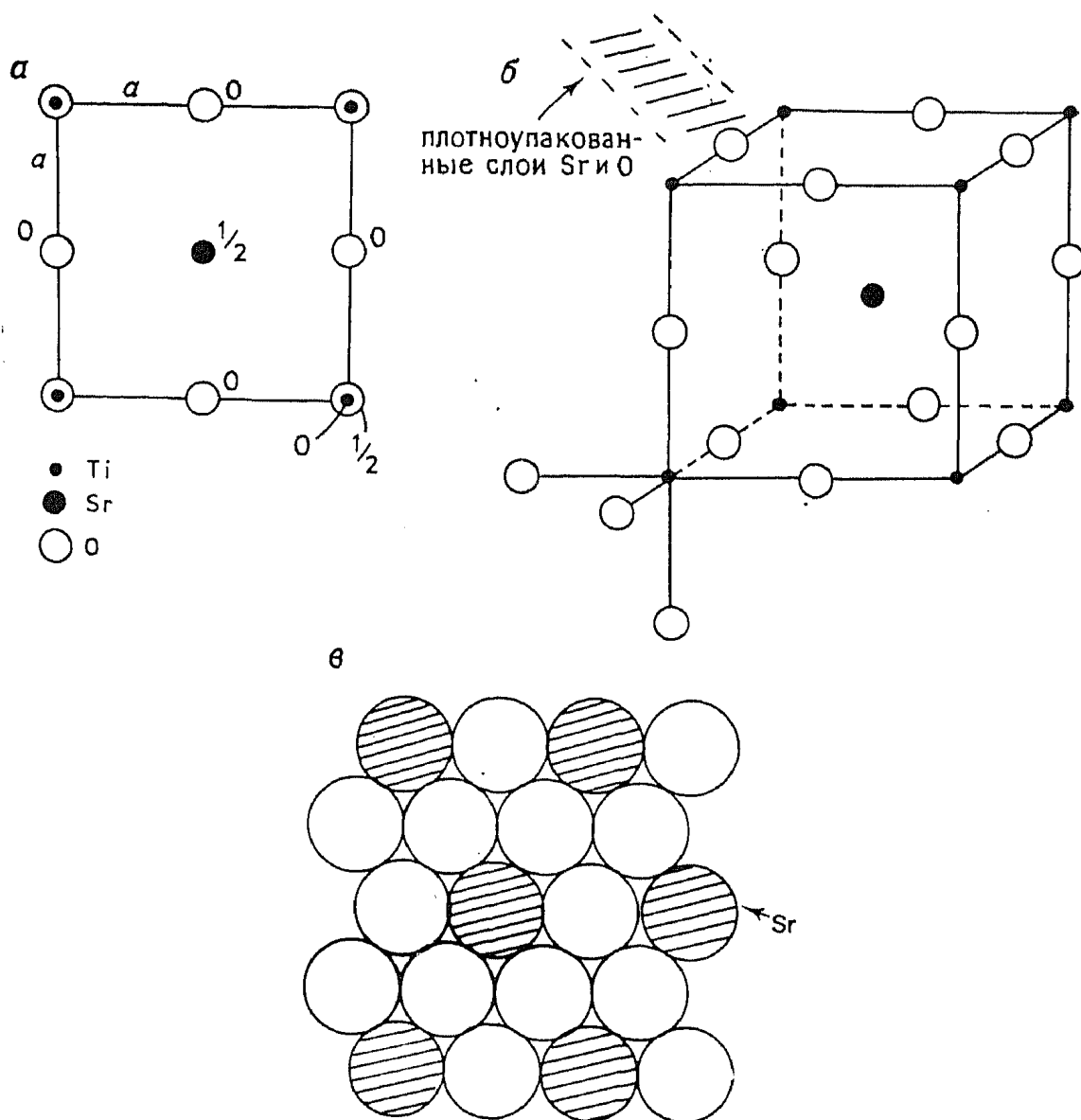


Рис. 6.15. Структура перовскита  $\text{SrTiO}_3$ .

одной из этих позиций:  $0, 0, \frac{1}{2}$ . Таким образом, недостающей информацией являются лишь сведения о координатах остальных ионов кислорода. Эти сведения можно получить из «Интернациональных таблиц», так как известна пространственная группа, к которой относится структура перовскита. Итак, координаты двух других кислородных ионов:  $0, \frac{1}{2}, 0$  и  $\frac{1}{2}, 0, 0$ .

Имея всю эту информацию, прежде всего можно построить проекцию кубической элементарной ячейки (рис. 6.15,  $a$ ), обозначив на ней координаты ионов. Затем можно дать объемное изображение ячейки на плоскости (рис. 6.15,  $b$ ), которое позволит более ясно показать расположение ионов. Кроме того, изо-



бражение, аналогичное рис. 6.15, б, дает возможность определить координационное окружение каждого иона и весьма просто рассчитать межатомные расстояния. Например, из рис. 6.15, б видно, что ион титана в вершине кубической ячейки находится в октаэдрическом окружении ионов кислорода. Длина связи Ti—O равна  $a/2=1,953 \text{ \AA}$ . Ион стронция занимает позицию в центре куба. Он равноудален от двенадцати ионов кислорода, которые расположены в центрах ребер элементарной ячейки. Расстояние между ионами кислорода и стронция равно половине диагонали любой грани, т. е.  $a\sqrt{2}=2,76 \text{ \AA}$  (из планиметрии известно, что длина диагонали грани куба равна  $\sqrt{a^2+a^2}$ ).

В ближайшем окружении иона кислорода находятся два иона титана (расстояние Ti—O  $1,953 \text{ \AA}$ ) и четыре иона стронция (расстояние Sr—O  $2,76 \text{ \AA}$ ). Заметим, что все четыре иона стронция расположены в одной плоскости с кислородом. На таком же расстоянии ( $2,76 \text{ \AA}$ ) от данного иона кислорода находятся и восемь других кислородных ионов. Поэтому вопрос о координационном числе (КЧ) иона кислорода достаточно спорный. Можно принять, что КЧ 2 (линейная координация), 6 (сильно искаженный октаэдр с двумя короткими и четырьмя длинными связями) или 14 (шесть ионов металлов и восемь ионов кислорода). Дать какие-нибудь однозначные рекомендации трудно.

Рассмотрев элементарную ячейку SrTiO<sub>3</sub>, установив в ней координаты всех ионов, координационные числа, длины химических связей, постараемся выйти за рамки одной элементарной ячейки. Сразу возникает несколько вопросов. Во-первых, существует ли плотнейшая упаковка кислородных ионов? Факт существования или отсутствия плотнейшей упаковки можно использовать для классификации различных кристаллических структур (гл. 7). Во-вторых, можно ли рассматривать структуру как некий трехмерный каркас, в пустотах которого находятся ионы, не участвующие в его образовании? Для многих силикатов предполагается именно такой характер кристаллической структуры. В-третьих, можно ли выделить в структуре более мелкие группировки атомов? Ортосиликаты, например, состоят из отдельных тетраэдров SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>. Попытаемся дать ответы на эти вопросы.

В структуре перовскита ионы кислорода не создают плотнейшей упаковки. Однако совместно с ионами стронция они образуют плотнейшую кубическую упаковку, слои которой параллельны плоскостям (111) (рис. 6.15, б и в). Чтобы убедиться в этом, сравним структуру перовскита со структурой NaCl (рис. 5.9). В последней ионы Cl<sup>-</sup> расположены в центрах ребер и центрах элементарных ячеек. Они образуют плотнейшую куби-

ческую упаковку. В структуре перовскита в центрах ребер находятся ионы  $O^{2-}$ , а в центрах элементарных ячеек — ионы  $Sr^{2+}$ . Структура смешанных плотноупакованных слоев ионов стронция и кислорода в перовските такова, что ионы  $Sr^{2+}$ , составляющие четверть всех ионов слоя, строго упорядочены в нем (рис. 6.15, в).

Известно, что катионы больших размеров, например катионы  $Sr^{2+}$  ( $r=1,13 \text{ \AA}$ ), играют совершенно разную роль в различных кристаллических структурах. Так, в структуре перовскита ионы  $Sr^{2+}$  окружены двенадцатью ближайшими кислородными ионами, а в структуре  $SrO$  (структура типа  $NaCl$ ) ионы  $Sr^{2+}$  имеют октаэдрическое окружение в плотнейшей кубической упаковке ионов кислорода.

Определенная аналогия между структурой перовскита и структурой  $NaCl$  состоит и в том, что ионы  $Ti^{4+}$  и  $Na^{+}$  расположены в них в октаэдрических позициях. Однако в то время как в структуре  $NaCl$  все октаэдрические позиции (в вершинах и центрах граней) заняты, в структуре перовскита занята лишь четверть таких позиций (в вершинах ячейки).

Перовскитовую структуру можно рассматривать также как трехмерную каркасную структуру, построенную из сочлененных вершинами октаэдров  $TiO_6$ . Ионы  $Sr^{2+}$  расположены в пустотах этого каркаса, координируя вокруг себя 12 ионов кислорода. На рис. 6.15, б показана октаэдрическая координация иона титана. Каждый ион кислорода в данном октаэдре принадлежит одновременно и соседнему октаэдру. Таким образом, группировки  $Ti-O-Ti$  имеют линейную структуру. Октаэдры сочленяются между собой вершинами, образуя слои (см. приложение, разд. 2, рис. А2.4, в). Соседний слой сочленяется также вершинами октаэдров. Из таких сочлененных слоев возникает трехмерный каркас.

Более подробное обсуждение кристаллических структур, в том числе вопросов возникновения плотнейшей упаковки и сочленения координационных полиэдров, проведено в гл. 7. Что касается применения соединений со структурой перовскита в качестве сегнетоэлектриков и диэлектриков, то соответствующий материал изложен в гл. 15.

### 6.3.2. Структура рутила $TiO_2$

Для построения модели структуры рутила требуется следующая информация:

*Элементарная ячейка:* тетрагональная,  $a=4,594 \text{ \AA}$ ,  $c=2,958 \text{ \AA}$

*Пространственная группа:*  $R4_2/m\bar{1}1$  (№ 136)

*Координаты атомов:*  $Ti$   $0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  (позиция 2(a))

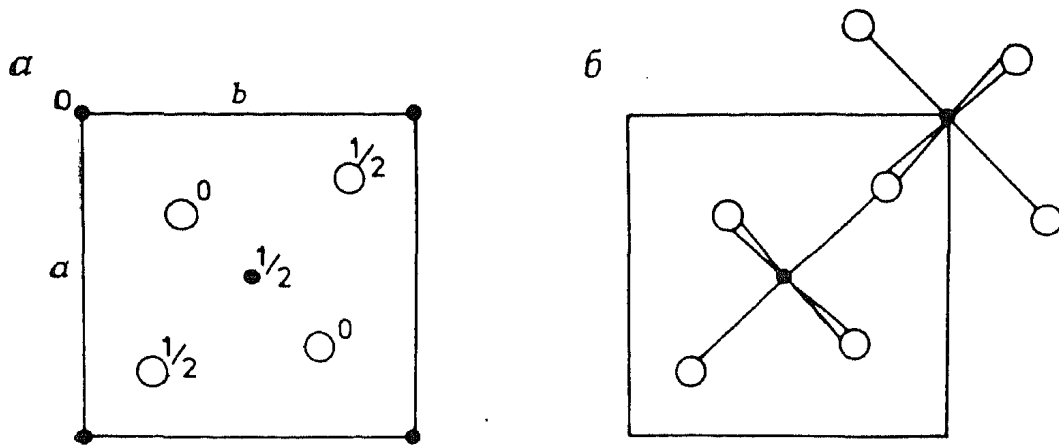
$O$   $x, x, 0; \bar{x}, \bar{x}, 0; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2};$

$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}$  (позиция 4 (f)).

Как в структуре перовскита, в структуре рутила все атомы занимают частные позиции. Общие позиции (а их кратность равна 16) остаются незанятыми. Атомы титана расположены в вершинах и в центре элементарной ячейки. Координаты позиций кислородных атомов зависят от некоторого переменного параметра  $x$ , который можно определить экспериментально. В результате исследования и уточнения кристаллической структуры рутила удалось установить, что в  $\text{TiO}_2$   $x=0,30$ . Проекция элементарной ячейки рутила на плоскость  $xy$  приведена на рис. 6.16, *a*.

Далее определим координационное окружение отдельных атомов. Атом титана, расположенный в центре элементарной ячейки ( $1/2, 1/2, 1/2$ ), находится в октаэдрическом окружении шести кислородных атомов. Четыре из них — два в плоскости рисунка ( $z=0$ ), два других прямо над ними ( $z=1$ ) — находятся в одной плоскости с атомом титана. Два оставшихся атома кислорода ( $z=1/2$ ) лежат на одной прямой с атомом титана, перпендикулярной этой плоскости. Атомы титана в вершинах ячейки также имеют октаэдрическое окружение кислородных атомов, однако ориентация таких октаэдров в пространстве иная (рис. 6.16, *б*). Атомы кислорода находятся в центрах треугольников, образуемых атомами титана. Так, ближайшие соседи атома кислорода, занимающего позицию 0 на рис. 16.6, *a*, — это атомы титана, расположенные в вершине и центре данной элементарной ячейки, а также в центре ячейки, находящейся под данной ячейкой.

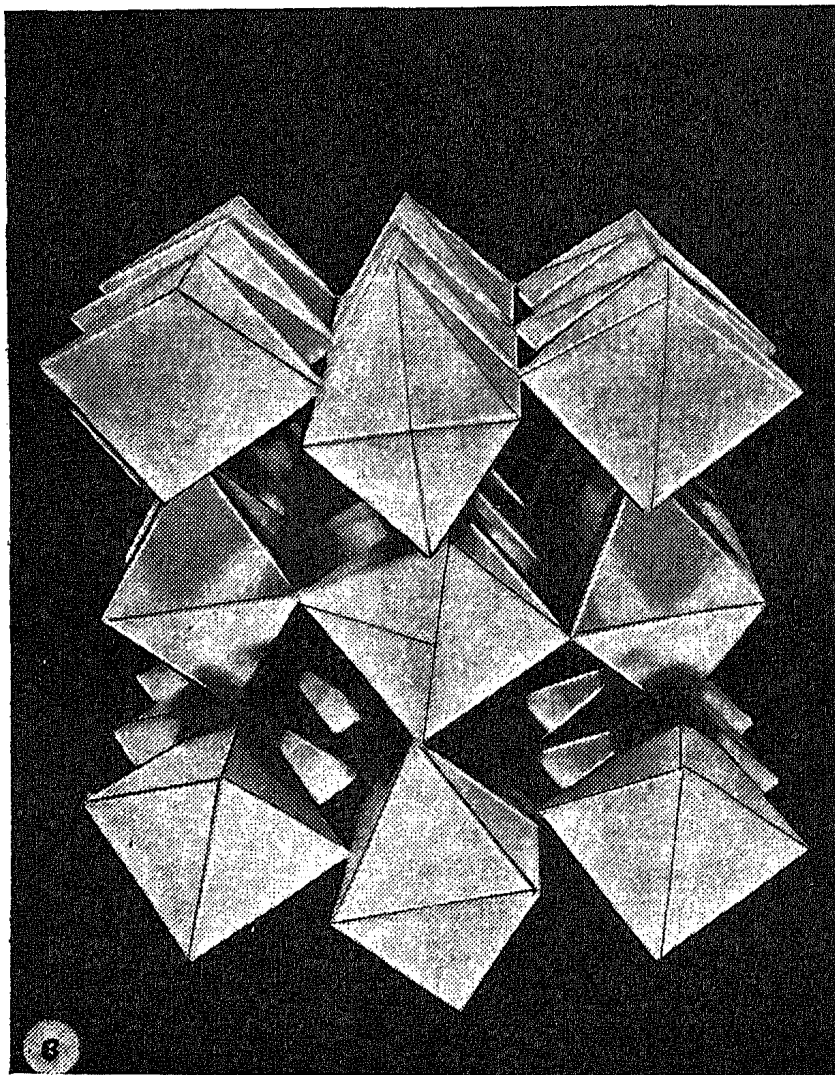
Итак, атомы кислорода занимают позицию в вершинах октаэдров  $\text{TiO}_6$ . Это означает, что каждый такой кислородный атом принадлежит одновременно трем октаэдрам. Все октаэдры сочленены друг с другом вершинами и ребрами таким образом, что возникает трехмерная каркасная структура. Рассмотрим октаэдр  $\text{TiO}_6$  в центре ячейки (рис. 6.16, *б*); октаэдры, ориентированные в том же направлении, расположены и в верхней, и в нижней ячейках. Следовательно, октаэдры в соседних ячейках имеют общие ребра. Они образуют бесконечную цепочку, параллельную  $c$  (см. приложение, разд. 2, рис. А2.4, *a*). Например, атомы титана с  $z=+1/2$  и  $z=-1/2$  в соседних ячейках находятся в центрах октаэдров, сочлененных ребром, которое образовано двумя атомами кислорода с  $z=0$ . Аналогичные цепочки образуются из октаэдров, внутри которых расположены атомы титана, находящиеся в вершинах элементарных ячеек. Оба типа цепочек, отличающиеся ориентацией в пространстве (октаэдры в одной из цепочек повернуты на  $90^\circ$  вокруг оси  $c$  относительно октаэдров в другой цепочке) и сдвинутые друг относительно друга на  $c/2$ , сочленены между собой вершинами и образуют трехмерную каркасную структуру (рис. 6.16, *в*).



Координаты атомов:

● Ti 0,0,0; 0,5,0,5,0,5

○ O 0,3,0,3,0; 0,7,0,7,0; 0,8,0,2,0,5; 0,2,0,8,0,5



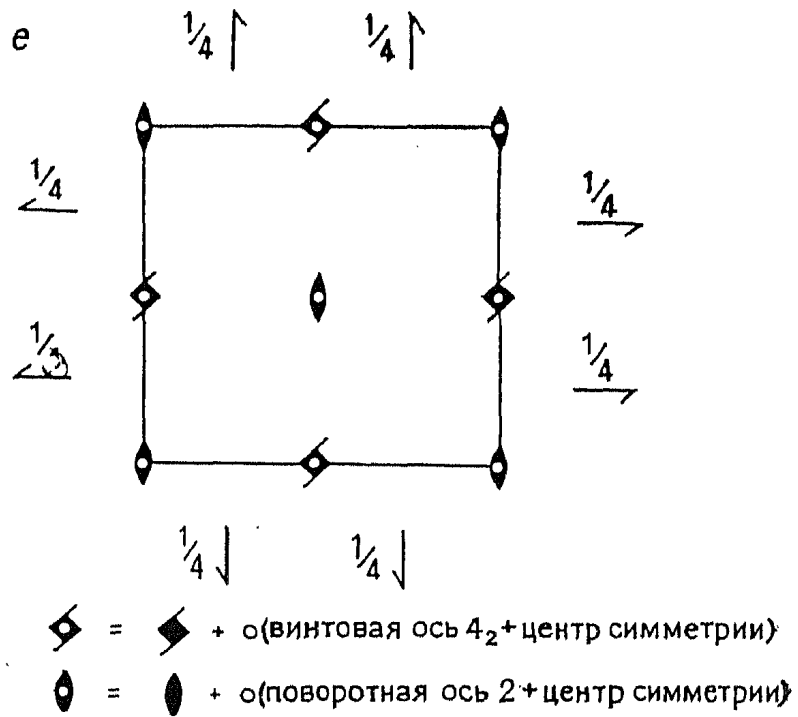
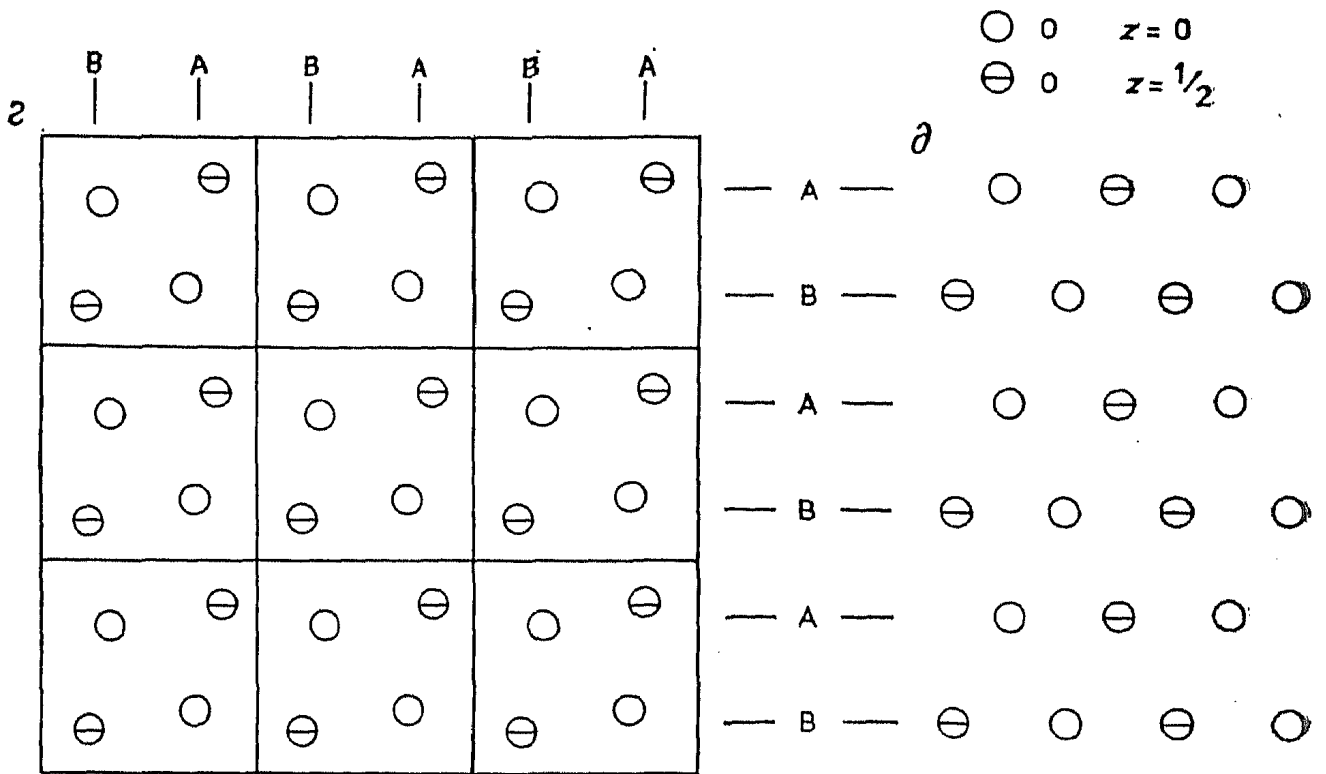


Рис. 6.16. Структура рутила TiO<sub>2</sub>.

Структуру рутила часто описывают так же, как искаженную гексагональную плотнейшую упаковку кислородных атомов, половину октаэдрических позиций в которой занимают атомы титана. На рис. 6.16, *г* изображен блок из девяти (3·3) элементарных ячеек, в котором обозначены только позиции кислородных атомов. Волнистые плотноупакованные слои атомов кислорода распространяются как горизонтально, так и вертикально. На рис. 6.16, *д* показан вариант неискаженной гексагональной плотнейшей упаковки. Здесь слои кислородных атомов ориентированы лишь в одном направлении (горизонтально).

Совсем недавно был предложен иной способ описания плотнейшей упаковки в  $\text{TiO}_2$ . Считают, что расположение кислородных атомов в рутиле очень напоминает слегка искаженный новый тип упаковки, так называемую *примитивную тетрагональную упаковку* (ПТУ). ПТУ характеризуется наличием осей симметрии четвертого порядка и сферической координацией (КЧ 11). Этот тип упаковки отличается от других распространенных типов упаковки — гексагональной и кубической плотнейших упаковок (КЧ 12), а также от объемноцентрированной тетрагональной упаковки (КЧ 10). Некоторые детали ПТУ приведены в гл. 7.

Длины связей в  $\text{TiO}_2$  можно рассчитать двумя способами: графически (если изображение, например рис. 6.16, *а*, выполнено с соблюдением масштаба на миллиметровой бумаге) или используя законы геометрии. Например, длина связи  $\text{Ti—O}$  равна расстоянию между соответствующими атомами с координатами  $\text{Ti}$  ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) и  $\text{O}$  ( $0,3, 0,3, 0$ ). Координаты  $x$  и  $y$  этих атомов отличаются на величину  $(1/2 - 0,3)a = 0,92$  Å. По теореме Пифагора расстояние между атомами  $\text{Ti}$  и  $\text{O}$  в проекции элементарной ячейки на плоскость  $xy$  (рис. 6.16, *а*) равно  $\sqrt{0,92^2 + 0,92^2}$ . Однако координаты  $z$  этих атомов также различны. Разность составляет  $(1/2 - 0)c = 1,48$  Å. Таким образом, длина связи  $\text{Ti—O}$  равна  $\sqrt{0,92^2 + 0,92^2 + 1,48^2} = 1,97$  Å. Рассчитать расстояние между атомами  $\text{Ti}$  и  $\text{O}$ , находящимися на одной высоте (т. е. между атомами с координатами  $\text{Ti}$  ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) и  $\text{O}$  ( $0,8, 0,2, 0,5$ )), проще. Оно равно  $\sqrt{2(0,3 \cdot 4,594)^2} = 1,95$  Å.

На рис. 6.16, *е* изображены некоторые элементы симметрии пространственной группы  $R4_2/mnt$ . Часть из них легко обнаружить уже на рис. 6.16, *а*. Так, оси  $4_2$  находятся в середине ребер элементарной ячейки, причем ни один из атомов не размещен на этих осях. Атомы кислорода расположены по спирали вокруг осей  $4_2$  таким образом, что трансляция на  $c/2$  и поворот на  $90^\circ$  вокруг этих осей преобразуют позицию одного кислородного атома в позицию другого атома кислорода. Кроме того, в число элементов симметрии данной пространственной группы входят центры симметрии, расположенные, например, в вершинах элементарной ячейки, оси  $2$  и  $2_1$  (на рис. 6.16, *а* не изображены), плоскости зеркального отражения и плоскости скользящего отражения.

## Упражнения

6.1. Какие точечные группы возникнут при добавлении центра симметрии к элементам симметрии следующих точечных групп: а) 1; б) 2; в) 3; г)  $\bar{4}$ ; д) 4; е) 222; ж)  $mm2$ ; з)  $4mm$ ; и) 6; к)  $\bar{6}$ ; л)  $6m2$ ?

6.2. Какие точечные группы возникнут при сочетании двух плоскостей зеркального отражения, расположенных друг относительно друга под углом: а)  $90^\circ$ ; б)  $60^\circ$ ; в)  $45^\circ$ ; г)  $30^\circ$ ?

6.3. Какие точечные группы возникнут при сочетании двух пересекающихся осей второго порядка, если угол между ними составляет: а)  $90^\circ$ ; б)  $60^\circ$ ; в)  $45^\circ$ ; г)  $30^\circ$ ?

6.4. Координаты атома в ромбической элементарной ячейке (0,1, 0,15, 0,2). Напишите координаты второго атома в той же ячейке, связанного с данным: а) центром симметрии в начале координат; б) осью 2, параллельной  $z$  и проходящей через начало координат; в) осью 2<sub>1</sub>, параллельной  $z$  и проходящей через начало координат. Напишите также координаты второго атома в случае, если ячейка а) объемноцентрированная; б) гранецентрированная.

6.5.  $\text{Li}_2\text{PdO}_2$  имеет ромбическую элементарную ячейку ( $a=3,74 \text{ \AA}$ ,  $b=2,98 \text{ \AA}$ ,  $c=9,35 \text{ \AA}$ ),  $z=2$ , пространственная группа  $Immm$ . Координаты атомов: Pd 000 (позиция 2(a)), Li 00z:  $z=0,265$  (позиции 4(i)), O  $0^{1/2}z$ :  $z=0,143$  (позиции 4(j)). Нарисуйте проекцию элементарной ячейки, определите координационные числа атомов и длины химических связей, опишите кристаллическую структуру этого вещества [J. Solid State. Chem., 6, 329, 1973].

6.6. Выполните задание 6.5 для следующих кристаллических структур: а) пльменита (см. табл. 16.8); б) граната (см. табл. 16.7); в) шпинели (см. табл. 16.5).

## Литература

1. Bloss F. D., Crystallography and Crystal Chemistry, Holt Rinehart, Winston, 1971.
2. Dent Glasser S. L., Crystallography and Its Applications, Van Nostrand, Reinhold, 1977.
3. Henry N. F. M., Lonsdale K. (eds.), International Tables for X-ray Crystallography, Kynoch Press, Vol. 1, 1952.
4. Ladd M. C. F., Palmer R. A., Structure Determination by X-ray Crystallography, Plenum Press, 1978.
5. Megaw H. D., Crystal Structures, A Working Approach, Saunders, 1973.
6. West A. R., Bruce P. G., Tetragonal Packed Crystal Structures, Acta Cryst., B38, 1891 (1982).
7. Wyckoff R. W. G., Crystal Structures, Wiley, Vol. 1—6, 1971.

Дополнительная литература. Белов Н. В. Структурная кристаллография. — М.: Изд-во АН СССР, 1951; Бокий Г. Б. Кристаллохимия. — М.: Наука, 1971; Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ. — М.: Изд-во МГУ, 1964; Зоркий П. М., Афонина Н. Н. Симметрия молекул и кристаллов. — М.: Изд-во МГУ, 1979; Шаскольская М. П. Кристаллография. — М.: Высшая школа, 1976.