

СИММЕТРИЯ МОЛЕКУЛ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Под редакцией
члена-корреспондента АН СССР
М. А. Порай-Кошица

ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1986

УДК 541.63+548.1+548.31

Зоркий П. М. Симметрия молекул и кристаллических структур. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986,— 232 с.

В книге систематически представлены различные аспекты симметрии: симметрические операции и элементы симметрии, точечные группы, группы трансляций (решетки), пространственные группы симметрии. Показано, как симметрия проявляется в свойствах молекул и кристаллических веществ. Материал излагается на основе математической теории групп. Широко используются наглядные геометрические образы. Дано представление о неклассической (цветной) симметрии. Рассмотрены молекулы и кристаллические структуры многих веществ. Особое внимание уделено эффекту «сверхсимметрии», проявляющемуся в молекулярных кристаллах.

Для лиц, изучающих кристаллохимию и занимающихся вопросами строения химических веществ.

*Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Московского университета*

Рецензенты

доктор физико-математических наук *Р. П. Озеров*;
доктор химических наук *Л. В. Вилков*

3 $\frac{1805000000-034}{077(02)-86}$ 133—86

© Издательство Московского университета, 1986.

ОТ АВТОРА

Стремительный прогресс точных объективных методов изучения пространственного строения химических соединений (рентгеноструктурного анализа, нейтронографии, газовой электронографии, спектроскопии и др.) привел в последние годы к глубокому проникновению структурных представлений практически во все области химии и молекулярной биологии. Эти представления играют важную роль и во многих разделах физики, материаловедения, геохимии и минералогии. Богатство достоверных сведений о пространственном расположении атомов в самых различных веществах — одна из знаменательных черт современного естествознания.

Надежную основу для точного описания геометрии вещества дает аппарат групп симметрии. Одинаково широкое применение находят две модификации этого аппарата. Первая из них тесно связана с математической теорией групп. Здесь в качестве элементов групп фигурируют симметрические операции, что дает возможность использовать алгебру матриц, а при более глубоком анализе обратиться к теории представлений и характеров. Второй путь применения аппарата симметрии, в настоящее время доминирующий в кристаллографии и кристаллохимии, связан с использованием геометрических образов — элементов симметрии. Преимущество такого метода заключается в его относительной простоте и наглядности, однако он оторван от строгого математического подхода, не дает универсальной основы для программирования на ЭВМ, а иногда оказывается недостаточно корректным.

Соответственно в обширной литературе, посвященной вопросам симметрии, встречаются два способа изложения. В первом случае изложение носит абстрактный математический характер. Вывод и описание конкретных групп, анализ их особенностей отсутствуют или даются в виде отдельных примеров. Для исследователя, применяющего аппарат симметрии к широкому кругу молекул и кристаллических структур, этого недостаточно. Кроме того, в литературе такого рода основной акцент обычно делается на теорию представлений и характеров. Многообразие групп симметрии как таковых не получает должного освещения. Во втором случае — в курсах кристаллографии и кристаллохимии — напротив, обычно ограничиваются перебором разных групп симметрии, не затрагивая общих математических основ этого аппарата. В таких книгах часто нет даже самых необходимых доказательств, как правило,

отсутствует материал, связанный с представлениями групп. Пожалуй, единственным исключением является книга Б. К. Вайнштейна «Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии» — первый том четырехтомника «Современная кристаллография» (см. список рекомендуемой литературы), где удачно сочетаются всесторонний математический подход и конкретное описание широкого круга разнообразных групп. Однако эта книга вряд ли может служить учебником.

В 1979 г. вышло учебное пособие П. М. Зоркого и Н. Н. Афиной «Симметрия молекул и кристаллов». В нем мы постарались охарактеризовать обе интерпретации аппарата симметрии и показать их взаимосвязь. Как в случае точечных, так и в случае пространственных групп, мы начинали с анализа их содержания с позиций теории групп, а затем переходили к наглядной геометрической трактовке. Наша задача состояла в том, чтобы перекинуть мост между абстрактным математическим подходом и достаточно подробным описанием конкретных случаев симметрии молекул и кристаллов. Мы стремились сделать изложение доказательным и дать читателю почувствовать строгую основу, на которой зиждется аппарат симметрии, даже в тех случаях, когда во избежание длиннот и чрезмерного углубления в математику доказательства были опущены. В течение нескольких лет эта книга служила основой для преподавания учения о симметрии в общем курсе кристаллохимии, читаемом на химическом факультете МГУ (и в ряде других вузов), а также в спецкурсе, который читается для студентов, специализирующихся в области физической химии и кристаллохимии. Книга соответствовала тому этапу, когда эти курсы эволюционировали в направлении математизации, увеличения удельного веса теории групп.

Однако быстрое развитие структурной химии, частью которой является кристаллохимия, выдвигает новые задачи и требует соответствующей эволюции и в методике преподавания. В курсе кристаллохимии одна из таких задач заключается в том, чтобы достаточно полно и глубоко охватить основные закономерности строения кристаллов и конкретные сведения о кристаллических структурах важнейших классов химических соединений. Для химика и даже кристаллохимика изучение симметрии молекул и кристаллических структур — отнюдь не самоцель. Поэтому в современном курсе кристаллохимии теории симметрии отводится лишь роль введения, хотя и важного и необходимого.

Соответственно в настоящей книге, которая должна заменить ранее изданное учебное пособие, мы стремились в первую очередь просто, лаконично и наглядно (но вместе с тем полно и точно) изложить практические аспекты учения о симметрии с тем, чтобы дать возможность специалисту-химику общего профиля как можно скорее обратиться, пользуясь этим аппаратом, к конкретному структурному материалу. Этой цели отвечают применительно к молекулам глава 1 (кроме раздела 1.7), применительно к кристаллическим структурам глава 3 (кроме раздела 3.8) и первые

пять разделов главы 5. Изложение здесь ведется в основном на уровне наглядных геометрических образов — элементов симметрии. Для более глубокого понимания рассматриваемых вопросов нужно, кроме того, ознакомиться с разделами 2.1, 2.4 и 6.1¹. Необходимо также прочитать раздел 7.1, где описана классификация молекулярных кристаллических структур на основе их симметрии. Важную роль в книге играет введение, где рассмотрены методологические аспекты моделирования структуры кристаллов, кратко изложены основы рентгеноструктурного анализа, являющегося главным источником сведений о геометрии вещества, охарактеризованы задачи кристаллохимии и ее место среди смежных разделов естествознания. В рамках общего курса кристаллохимии (т. е. первоначального знакомства с аппаратом групп симметрии) этим материалом можно ограничиться.

Прочие главы и разделы адресованы читателям, стремящимся к более обстоятельному изучению теории симметрии, в частности студентам и аспирантам, которые специализируются в области кристаллохимии или в смежных областях. Здесь прежде всего мы старались, как и в предыдущей книге, рассмотреть вопросы теории симметрии на математической (в частности, алгебраической) основе. Вместе с тем полнота, единообразие и абсолютная строгость доказательств не были нашей целью. Задача состояла в том, чтобы дать представление об имеющихся математических подходах и связать их с наглядной геометрической трактовкой. Охват материала существенно расширился: читатель может ознакомиться с некоторыми видами неклассической симметрии (антисимметрия и цветная симметрия, сверхсимметрия), узнать о строгом математическом построении дедуктивной кристаллографии (кристаллографической геометрии) на основе аксиом дискретности и покрытия. Впервые в учебной литературе дана характеристика тех капитальных особенностей строения молекулярных кристаллов, которые обусловлены симметрией и сверхсимметрией. Таким образом, в книге нашли отражение достижения крупнейших советских кристаллографов Б. Н. Делоне, А. В. Шубникова, Н. В. Белова, В. А. Копчика, Р. В. Галиулина.

В предлагаемой читателю книге значительно более подробно, чем ранее, разобраны конкретные пространственные группы, что важно для широкого круга специалистов, работающих в области рентгеноструктурного анализа или использующих рентгеноструктурные данные. Расширен и материал по использованию характеров неприводимых представлений точечных групп. Последнее позволяет применять методы теории групп для описания не только статической, но и динамической (с учетом атомных колебаний) модели молекулы. К сожалению, аналогичный материал по представлениям групп трансляций и пространственных

¹ Заметим, что в главе 3 и в последующих главах предполагается знакомство читателя с понятиями симметрической операции и группы (в математическом смысле слова); эти понятия разъяснены в разделах 2.1 и 2.4.

групп, нужный для характеристики колебательного движения частиц в кристаллах, пока не удалось вписать в общую схему книги — необходимые для этого методические подходы еще слабо разработаны.

В заключение представляется полезным сделать два замечания, разъясняющих позицию автора по некоторым общим вопросам учения о симметрии.

1. Симметрия — явление всеобщее. Она широко распространена и в окружающей нас природе и в том мире, который создан руками человеческими. Это иногда побуждает относиться к симметрии как к чему-то мистическому, рассматривая ее как следствие и проявление еще более мистической силы — всеобщей гармонии мира. В действительности дело обстоит иначе. Симметрия в каждом конкретном случае возникает в результате действия вполне определенных факторов. В равновесных системах атомов и молекул симметрия есть следствие стремления к минимуму свободной энергии, но способы реализации этого минимума в разных системах могут быть различными. С другой стороны, часто совершенно разнородные факторы и силы приводят к одной и той же симметрии.

Математика даст нам возможность рассматривать симметрию обобщенно, абстрагируясь от природы объекта (так же, как натуральные числа можно использовать для счета любых предметов и явлений). В частности, если речь идет о молекулах или кристаллических структурах, удастся перечислить все мыслимые варианты их симметрии безотносительно к химическому составу соединения. Но, описывая и интерпретируя симметрию конкретных веществ (т. е. обращаясь к физико-химическому подходу), мы должны помнить о ее вторичности — симметрия обусловлена физическими факторами и законами. Согласно меткому замечанию одного из лидеров советской кристаллографии В. А. Франк-Каменецкого, «мы говорим о геометрии, а думаем об энергии». Энергетический подход к строению молекул и кристаллов составляет содержание важнейших разделов структурной химии и кристаллохимии.

2. Очень важно на строгих математических началах построить единую схему, охватывающую все главные положения и разделы геометрической кристаллографии. Для этого нужно принять минимальное число непротиворечивых аксиом и получить из них основные кристаллографические факты в качестве строго доказанных теорем. Именно такую задачу поставил около полувека назад Б. Н. Делоне. Его последующие работы и усилия его учеников, в частности Р. В. Галиулина, привели к тому, что в настоящее время аксиоматическую (дедуктивную) кристаллографию можно считать в основном созданной, правда, лишь на уровне модели, в которой атомы рассматриваются как неподвижные точки.

Необходимо, однако, подчеркнуть, что такой путь вовсе не является единственно правильным и мы не воспользовались им

в настоящей книге. При построении геометрической кристаллографии как части физики (в частности, применительно к целям кристаллохимии) вполне допустимы опорные тезисы, отнюдь не являющиеся следствием аксиом, а существующие, например, как эмпирические обобщения или гипотезы. Но польза аксиоматической кристаллографии, по нашему мнению, в первую очередь как раз в том и заключается, что, сопоставляя ее теоремы с эмпирическими обобщениями и гипотезами, можно понять, какие из последних суть законы (на данном уровне моделирования кристаллической структуры) и какие из них подлежат проверке и уточнению. Таким образом, внедрение строгого математического подхода вовсе не требует коренной перестройки уже сложившегося здания кристаллографии, а является его закономерным и важным дополнением.

Автор пользуется приятной возможностью горячо поблагодарить тех, кто оказал существенную помощь при подготовке этой книги: Е. А. Рогову, Л. М. Кунавину, З. М. Дивочкину, а также Ю. Н. Гриня, который начертил некоторые из наиболее сложных рисунков. Автор глубоко признателен Р. В. Галиулину за предоставленную им возможность ознакомиться с материалами его книги «Кристаллографическая геометрия» и Л. М. Борисановой, которая внимательно прочитала рукопись и помогла устранить ряд неточностей.

П. М. Зоркий

ВВЕДЕНИЕ

(модель кристаллической структуры, задачи кристаллохимии и ее место в системе химических наук)

Группы симметрии находят широкое применение в самых различных разделах естествознания. Но настоящая книга в основном посвящена тем аспектам учения о симметрии, которые используются в кристаллохимии. Поэтому будет уместно в общих чертах охарактеризовать предмет, задачи и экспериментальные основы кристаллохимии. Именно эту цель преследует предлагаемое введение.

В первом приближении кристаллохимию можно определить как науку о кристаллических структурах. Нужно, однако, детально разобраться в том, что мы понимаем под кристаллической структурой. К настоящему времени накоплены сведения о строениях десятков тысяч разнообразных веществ, и эти сведения быстро пополняются. Но не следует забывать о том, что конкретное описание какой бы то ни было структуры можно дать лишь в форме модели, более или менее полно отражающей наши знания об объекте исследования. Эта модель (неизбежно приближенная) заложена в трактовку эксперимента, и более того — в сознание исследователя, настолько глубоко, что нередко возникает опасность неоправданной абсолютизации структурных данных. Справедливо считая найденную структуру экспериментальным фактом, мы должны помнить, что этот факт всегда получен с использованием определенных теоретических представлений. Последние же меняются, а следовательно, могут меняться и экспериментальные факты. Поэтому важно — как в принципиальном отношении, так и с практической точки зрения — глубоко понимать сущность аппроксимаций, которые лежат в основе применяемой модели. Здесь речь пойдет о моделях, используемых именно в кристаллохимии, хотя многое из сказанного ниже нетрудно распространить и на модели изолированных молекул, рассматриваемые в других областях структурной химии.

Статические модели структур. Современный рентгеноструктурный анализ одновременно дает сведения и о среднем во времени расположении атомов в пространстве кристаллического вещества, и об их динамике. Однако в большинстве работ динамические характеристики (так называемые «тепловые параметры») не обсуждаются; фактически это означает, что рассматривается статическая модель. Последняя имеет несколько качественно различных уровней, представленных в табл. 1.

Статическая модель кристаллической структуры

Тип модели	Первичная трактовка	Описание
Γ -модель точечная	—	$\{R\} + \{r_j\} + \Phi,$ $j = 1, 2 \dots N/k$
Γ' -модель 1) точечно-штриховая (граф) 2) шаровая	валентная связь кристаллохимические радиусы	$+ \{ij\}$ шаровые упаковки и кладки
Γ, ρ -модель электронная плотность	—	$+ \rho(\mathbf{r})$
$\Gamma', \delta\rho$ -модель деформационная электронная плотность	валентные и неподеленные электронные пары, перенос заряда, поляризация атомов и ионов	$+ \delta\rho(\mathbf{r})$

Информация о точечной Γ -модели содержит данные о параметрах решетки (массив $\{R\}$ — репер решетки), радиус-векторы \mathbf{r}_j (координаты) атомов¹ и пространственную (Федоровскую) группу симметрии Φ , которая позволяет считать независимыми лишь N/k атомов, где N — число атомов в ячейке, k — фактор симметрии².

В таком виде обычно и бывают представлены основные («объективные») результаты рентгеноструктурного анализа. По этим данным можно сосчитать любые межатомные расстояния. Фактически же Γ -модель как таковая оказывается очень мало информативной. В случае более или менее сложной структуры она предстает как хаотическое нагромождение точек, из которого трудно извлечь полезную информацию. Для этого необходима некоторая первичная трактовка, приводящая к Γ' -модели.

При наличии направленных (ковалентных) связей первичная трактовка состоит в том, что атомы соединяют валентными штрихами в духе классической теории строения. Так получается точечно-штриховая модель, которая с точки зрения математики представляет собой граф³, ее описание дополняется массивом парных индексов ковалентных связей. Межатомные расстояния обычно указывают правильный способ проведения валентных

¹ О том, что подразумевается под координатами атомов, будет сказано ниже.

² Определения решетки, пространственной группы и некоторых других важнейших понятий, используемых ниже, даны в соответствующих разделах книги.

³ Графом называется множество точек (вершин), некоторые из которых соединены отрезками (ребрами).

штрихов (как правило, расстояние А—В, соответствующее ковалентной связи, по крайней мере в полтора раза короче, чем кратчайшее расстояние между валентно несвязанными атомами А и В), и этот способ чаще всего согласуется с классической теорией. Но даже в тех случаях, когда классическая теория строения оказывается несостоятельной (например, в случае π -комплексов) или речь идет о тонких особенностях геометрии кристаллических структур или молекул, не улавливаемых этой теорией, точечно-штриховая модель служит удобным отправным пунктом (нулевым приближением) и, кроме того, правильно описывает хотя бы строение некоторых фрагментов структуры.

Там, где направленные связи отсутствуют (превалируют ионные, металлические или ван-дер-ваальсовы межатомные взаимодействия), более адекватная первичная трактовка состоит в представлении модели в виде шаровой упаковки или кладки.

С самого начала своего существования (т. е. с 20-х годов) рентгеноструктурный анализ в качестве основного результата давал распределение электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ по ячейке кристалла. Но низкая точность измерения интенсивности дифракционных лучей, отсутствие теоретических разработок, которые позволили бы учесть систематические ошибки и максимально использовать информацию, содержащуюся в экспериментальных данных, приводили к столь значительному огрублению этой функции, что из нее фактически можно было извлечь в качестве достоверных только координаты максимумов электронной плотности, которые и принимались (и принимаются поныне) за координаты атомов. Здесь важно отметить, что обычно координаты этих максимумов очень мало отличаются от средних во времени координат ядер (за исключением атомов водорода); об этом свидетельствуют данные нейтронографии, позволяющей определить именно положение ядер.

Однако с развитием рентгеноструктурного анализа (прогресс теории метода, внедрение автоматических дифрактометров) получаемые из дифракционных данных распределения $\rho(\mathbf{r})$ сделались значительно более точными. В итоге стала доступной \mathbf{r}, ρ -модель, в которой кроме координат атомов заключены более тонкие особенности функции $\rho(\mathbf{r})$, адекватные реальности. Но сама по себе \mathbf{r}, ρ -модель так же мало информативна, как и \mathbf{r} -модель. Чтобы представить содержащуюся в ней информацию в явном виде, опять нужна первичная трактовка, в качестве которой обычно используют построение так называемой «деформационной» электронной плотности $\delta\rho(\mathbf{r})$; последняя представляет собой разность $\delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \rho_0(\mathbf{r})$, где ρ_0 — электронная плотность валентно несвязанных атомов. Таким образом, функция $\delta\rho(\mathbf{r})$ показывает, какие изменения происходят в электронной плотности атомов в результате образования химических связей. В ней видны валентные и неподеленные электронные пары (рис. 0.1), перенос заряда, поляризация атомов и ионов, что позволяет судить о характерных чертах и специфических особенно-

стях как структур с ковалентными связями, так и структур (или частей кристаллических структур), в которых направленные межатомные взаимодействия отсутствуют.

В сочетании с γ' -моделью деформационная электронная плотность дает γ' , δr -модель, которая на сегодняшний день, по-видимому, представляет собой наивысший доступный уровень статического варианта изображения кристаллической структуры.

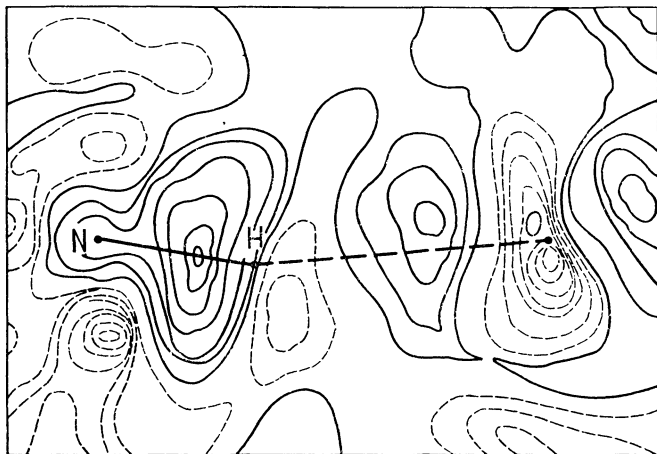
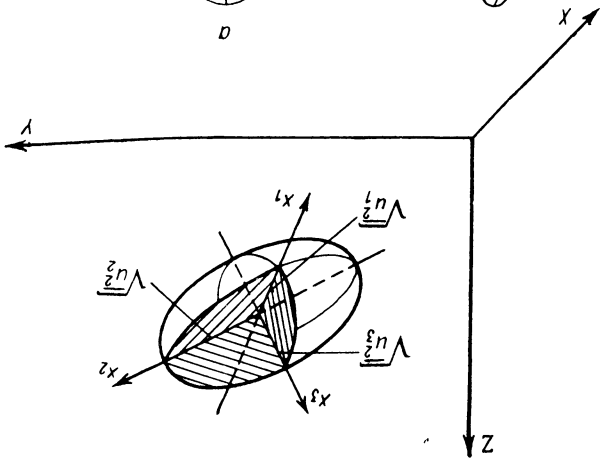
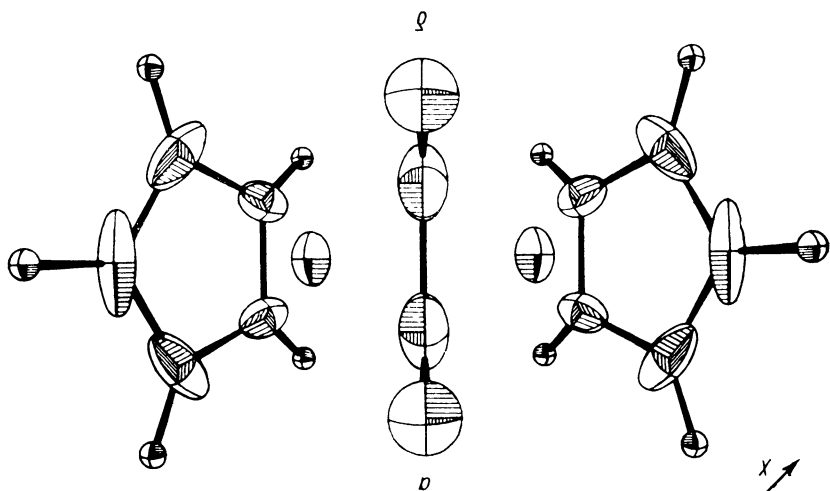
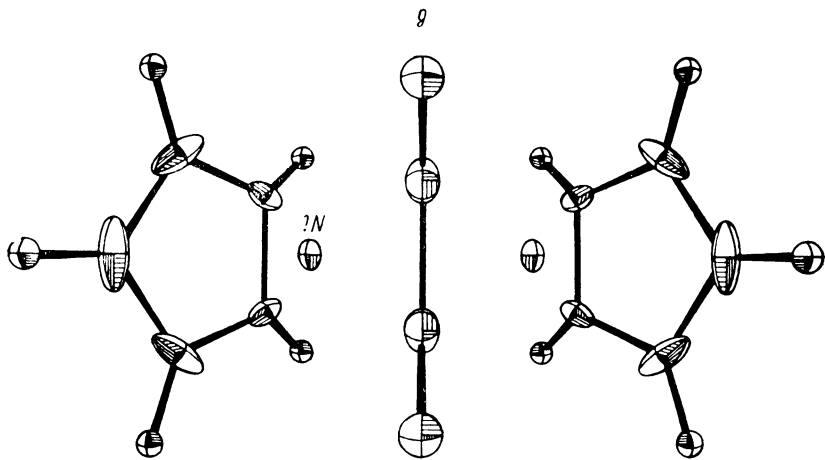


Рис. 0.1. Распределение деформационной электронной плотности в межмолекулярной водородной связи, присутствующей в кристаллах α -глицина ($\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$). Показана часть сечения, проходящего через линию водородной связи

Динамические модели структур. Как уже было сказано, результаты рентгеноструктурного исследования наряду с позиционными параметрами атомов содержат и динамические характеристики. Учет этих характеристик приводит к еще одному ряду моделей, перечисленных в табл. 2.

В простейшем варианте, полагая колебания атомов гармоническими, для каждого атома получают шесть независимых компонентов U_j^{kl} симметричного тензора второго ранга. Это — так называемое «анизотропное приближение», которое позволяет построить γ , U -модель. В такой модели атомы предстают не как точки, а как эллипсоиды (их называют «тепловыми эллипсоидами») (рис. 0.2). Параметры U_j^{kl} характеризуют форму и ориентацию этих эллипсоидов, которые имеют следующий физический смысл: с некоторой фиксированной вероятностью p в любой момент времени атом находится внутри или на поверхности такого эллипсоида. Ясно, что направление наибольшей вытянутости эллипсоида соответствует направлению, в котором атом совершает



Динамическая модель кристаллической структуры

Тип модели	Описание
\mathbf{r} , U -модель (гармонич.)	$\{R\} + \Phi + \{\mathbf{r}_j, U_j^{kl}\}$
\mathbf{r} , UCD -модель (ангармонич.)	$+ \{C_j^{klm}, D_j^{klmn}\}$
\mathbf{r} , U , ρ -модель	$+ \rho(\mathbf{r})$ (в приближении жестких псевдоатомов)
\mathbf{r} , UCD , ρ -модель	$+ \{C_j^{klm}, D_j^{klmn}\}$ $+ \rho(\mathbf{r})$
\mathbf{r}' , UCD , $\delta\rho$ -модель	$+ \{C_j^{klm}, D_j^{klmn}\}$ $+ \delta\rho(\mathbf{r})$

максимальные по амплитуде колебания, направление наибольшего сжатия соответствует минимальным по размаху колебаниям. Обычно эллипсоиды нормируют на вероятность $p=1/2$. Если увеличивать p , эллипсоиды будут расширяться, если уменьшать — они будут сжиматься. Но при данном p размер эллипсоидов, как видно из рис. 0.2, зависит от температуры.

Если определение (уточнение) структуры ведется в ангармоническом приближении, то наряду с параметрами U_j^{kl} можно получить для каждого атома 18 независимых компонентов C_j^{klm} симметричного тензора третьего ранга и 54 независимых компонента D_j^{klmn} симметричного тензора четвертого ранга. Практически нереально пытаться учесть ангармонизм точнее, т. е. принимать во внимание тензоры более высокого порядка. Но и тензоры третьего и четвертого ранга пока реально удается учитывать только для простейших структур, в которых атомы занимают частные позиции, что приводит к уменьшению числа независимых компонентов. Ангармоническое приближение дает \mathbf{r}, UCD -модель, которая, однако, не обладает достаточной наглядностью, поскольку характеристические поверхности тензоров третьего и четвертого рангов достаточно сложны.

На уровне гармонического приближения модель можно обогатить, добавив к ней распределение электронной плотности, что приведет к \mathbf{r}, U, ρ -модели, а в ангармоническом варианте получается \mathbf{r}, UCD, ρ -модель. Первичная трактовка последней позво-

Рис. 0.2 Эллипсоиды тепловых колебаний атомов

a — общий вид и ориентация эллипсоида, b — тепловые эллипсоиды в структуре μ -ацетилена-бис-циклопентадиенила никеля при 300К, v — то же при 77К

ляют получить \mathbf{r}' , UCD , $\delta\rho$ -модель, в которой считаются подвижными не только ядра атомов, но и деформационная электронная плотность. Последнее достигается с помощью приближения «жестких псевдоатомов», о котором сказано ниже. Пока отметим лишь, что согласно этому приближению псевдоатом, включающий в себя жесткое распределение $\delta\rho_j(\mathbf{r})$, движется как целое вместе с ядром, а движение электронной плотности в некоторой области межатомного пространства реализуется как суперпозиция движений ближайших псевдоатомов.

Разумеется, все рассмотренные выше модели представляют собой усреднение во времени и не дают сведений о мгновенной структуре кристалла и о ее динамике, а также о последовательной смене мгновенных структур. Информацию такого рода можно извлечь из фоновых спектров, получаемых с помощью неупругого рассеяния нейтронов, однако этот вопрос выходит за рамки настоящей книги.

Основы и перспективы рентгеноструктурного анализа. В основе рентгеноструктурного анализа лежит явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллах. Направления дифракционных лучей, каждый из которых характеризуется тройкой целочисленных индексов h, k, l , определяются векторами рассеяния \mathbf{H} :

$$\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* = \mathbf{H}(\mathbf{H}_1, \mathbf{H}_2, \mathbf{H}_3),$$

здесь \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* — базисные векторы обратной решетки, величина и направление которых определяются соотношениями:

$$\mathbf{a}^* = (\mathbf{b} \times \mathbf{c})/V, \quad \mathbf{b}^* = (\mathbf{a} \times \mathbf{c})/V, \quad \mathbf{c}^* = (\mathbf{a} \times \mathbf{b})/V,$$

где \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} — базисные векторы прямой решетки, V — объем ячейки. Можно, следовательно, сказать, что дифракция происходит на узлах обратной решетки с индексами h, k, l .

Дифракционный луч имеет интенсивность $I(\mathbf{H})$, пропорциональную величине $|F(\mathbf{H})|^2$, где $F(\mathbf{H})$ — так называемая структурная амплитуда, которая, вообще говоря, является величиной комплексной и выражается через координаты атомов \mathbf{r}_j , их факторы рассеяния f_j (обычно это табличные величины, зависящие от угла рассеяния, природы атома и его валентного состояния) и температурные факторы τ_j , учитывающие тепловые колебания:

$$F(\mathbf{H}) = |F(\mathbf{H})| \exp[iD(\mathbf{H})] = \sum_j f_j \exp(i\mathbf{H}\mathbf{r}_j) \tau_j.$$

Таким образом, если структура (в виде соответствующей модели) известна, то не представляет труда рассчитать дифракционную картину кристалла. Однако перед рентгеноструктурным анализом стоит обратная задача.

Решение этой задачи складывается из двух частей: 1) установление приближенной модели, 2) ее уточнение. Мы не будем здесь останавливаться на первой части, хотя она отнюдь не три-

виальна¹. Важно отметить лишь, что современные комплексы программ для ЭВМ обычно обеспечивают в случае структуры, содержащей не более 200—300 симметрически независимых атомов, объективное и автоматическое определение приближенной модели. Вторая часть, как правило, представляет собой осуществляемую методом наименьших квадратов минимизацию функционала:

$$\Phi = \sum_{\mathbf{H}} \omega_{\mathbf{H}} [|F_{\text{эксп}}^{(\mathbf{H})}| - |F_{\text{выч}}^{(\mathbf{H})}(\mathbf{r}_j, \tau_j)|]^2,$$

где $\omega_{\mathbf{H}}$ — весовые множители, которые зависят от точности измерения соответствующих величин $I(\mathbf{H})$. Подобрав оптимальные значения \mathbf{r}_j и τ_j , можно построить распределение электронной плотности:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V_{\text{яч}}} \sum_h \sum_k \sum_l F(\mathbf{H}) \exp(-i\mathbf{H}\mathbf{r}).$$

В гармоническом приближении температурные факторы выражаются в виде

$$\tau_j = \exp(-8\pi^2 U_j \sin^2 \theta / \lambda^2),$$

где θ — угол рассеяния; через компоненты тензора U_j выражается среднеквадратичное смещение атома в направлении единичного вектора \mathbf{e} (с компонентами \mathbf{e}_k):

$$\overline{u_j^2} = \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 U_j^{kl} \mathbf{e}_k \mathbf{e}_l.$$

Функция распределения по смещениям u имеет вид

$$p_j(u) = (2\pi)^{-3/2} (u_1^2 u_2^2 u_3^2)^{-1/2} \exp\left(-\frac{u_1^2}{2\overline{u_1^2}} - \frac{u_2^2}{2\overline{u_2^2}} - \frac{u_3^2}{2\overline{u_3^2}}\right),$$

где u_1, u_2, u_3 — смещения данного атома по главным осям координат тензора. С учетом ангармонизма для τ_j и $p_j(u)$ можно записать более сложные выражения, в которые войдут тензоры третьего ранга C_j и четвертого D_j .

Если задачей исследования является корректное определение деталей распределения электронной плотности (т. е. построение \mathbf{r}' , $\delta\rho$ -модели), то величины f_j уже нельзя считать табличными, не принимая во внимание индивидуальные особенности изучаемого вещества. Для этого существуют специальные приемы (в частности, здесь эффективным оказывается сочетание данных рентгенографического и нейтронографического экспериментов). В конечном итоге в число уточняемых методом наименьших квадра-

¹ Обстоятельное описание методик, применяемых на этом этапе рентгеноструктурного анализа, можно найти в книге М. А. Порай-Кошица «Основы структурного анализа химических соединений» (см. список рекомендуемой литературы).

тов входят так называемые электронные параметры характеризующие состояние атомов в веществе. Однако пока такие исследования проведены лишь для очень небольшого числа простейших структур. Поэтому их нужно считать скорее перспективой, чем сегодняшним днем рентгеноструктурного анализа. Но и в будущем их вряд ли удастся распространить на широкий круг более или менее сложных соединений (даже не говоря о принципиальных и технических трудностях вычислительной обработки дифракционных данных, которые обязательно должны быть получены при низкой температуре, для проведения эксперимента здесь требуется сложная и идеально отлаженная аппаратура и монокристаллы, удовлетворяющие ряду требований).

Нужно, однако, отметить, что ценную информацию дают и менее прецизионные исследования на уровне r, U, ρ -модели, в которых используются табличные значения f_j . Таким способом к настоящему времени изучено более 200 не только простых, но и относительно сложных структур. Но основным направлением современного рентгеноструктурного анализа остается изучение кристаллических структур на уровне r, U -модели. На этом уровне вполне доступными объектами оказываются весьма сложные, в том числе и биологически активные, соединения. В итоге удается охватить огромное многообразие химических соединений.

Необходимо особо указать на столь важную область рентгеноструктурного анализа, как исследование строения белков. Здесь методика получения и вычислительной обработки экспериментальных данных имеет ряд важных специфических особенностей. Результатом исследования сложных белков обычно является лишь установление общих очертаний полипептидных цепей, входящих в субъединицы белковой глобулы. Однако для некоторых наиболее простых белков, к числу которых относятся, например, такие важные белки, как гемоглобины, удастся локализовать отдельные аминокислотные остатки и даже отдельные атомы.

Задачи кристаллохимии и ее место в системе химических наук. Кристаллохимия как самостоятельная область научных знаний возникла около 60 лет назад на базе первых обобщений рентгеноструктурных данных. Ее последующая быстрая эволюция во многом была подготовлена предшествующим двухвековым развитием кристаллографии, и первоначально она считалась разделом этой науки. Однако достаточно быстро кристаллохимия трансформировалась в часть химии. В настоящее время несомненны ее прочные взаимосвязи с теорией химического строения, с учением о химической связи. Кристаллохимические данные широко используются при обсуждении реакционной способности химических соединений, служат основой для целенаправленного создания новых материалов, находят широкое применение в физико-химической биологии.

Как мы уже говорили, сегодня кристаллохимию можно определить как науку о кристаллических структурах. При этом, од-

нако, необходимо дать развернутую характеристику понятия кристаллической структуры на разных уровнях ее моделирования, что было сделано выше. Содержание кристаллохимии в основном сводится к трем задачам:

1) как построены кристаллические вещества? — речь идет об экспериментальном определении, описании и систематике кристаллических структур, об установлении общих закономерностей строения кристаллов и отдельных классов кристаллических веществ;

2) чем определяется структура каждого конкретного кристаллического вещества? — здесь подразумевается интерпретация кристаллических структур, которая в принципе должна привести к их предсказанию; естественно, интерпретации подлежат и общие закономерности строения, свойственные целым классам веществ;

3) как влияет кристаллическая структура вещества на его свойства? — задача состоит в установлении качественных и количественных зависимостей свойств кристаллических веществ от их строения, что обеспечивает интерпретацию структурно-зависимых свойств, а в перспективе — и их прогноз.

Детальная характеристика (описание) кристаллической структуры даже на уровне точно-штриховой модели требует использования специальных расчетов и приемов (вычисление среднеквадратичных плоскостей, интегральное сравнение фрагментов структуры между собой и со стереотипами — эталонными геометрическими образами, анализ межмолекулярных контактов, в том числе водородных связей и т. п.). На этом этапе, в частности, корректно устанавливается собственная (некристаллографическая) симметрия молекул и других фрагментов структуры. Все эти процедуры должны проводиться по оптимальным стандартным методикам — только тогда результаты различных исследований оказываются сопоставимыми.

Важная черта современного этапа развития кристаллохимии заключается в том, что уже накоплен обширный материал о строении кристаллических веществ, и этот материал, благодаря внедрению автоматических дифрактометров, быстро увеличивается. Число известных структур (на уровне g - и g, U -моделей) измеряется десятками тысяч; стремительно расширяются сведения о g, U, ρ -моделях — уже сейчас это сотни структур. Создаются банки кристаллоструктурных данных, хранимые в памяти ЭВМ. Это делает возможным и необходимым статистический подход к изучению кристаллохимических закономерностей.

Интерпретация кристаллических структур в принципе должна проводиться на основе энергетических расчетов (требуется рассчитать свободную или хотя бы потенциальную энергию кристалла как функцию независимых структурных параметров). Однако ввиду того, что такие расчеты чрезвычайно трудны и громоздки, часто ограничиваются частичной интерпретацией, объяснением лишь отдельных особенностей структур, используя при

этом эмпирические обобщения — такие, например, как аппарат кристаллохимических радиусов.

Изучение зависимости свойств кристаллических веществ от их строения — центральная задача кристаллохимии, которая предопределяет ее практическую ценность. Огромное многообразие кристаллических веществ и их свойств приводит к тому, что чрезвычайно многообразными оказываются и методы решения этой задачи. В последние годы здесь достигнут значительный прогресс: объяснение свойств полупроводников, твердых электролитов, сегнетоэлектриков, расчеты термодинамических функций органических кристаллов, изучение механизма топохимических реакций, происходящих в твердой фазе, установление непосредственной связи свойств кристаллов с экспериментально найденным распределением электронной плотности и электростатического потенциала — вот некоторые направления наиболее успешного продвижения в данной области.

Сформулированные выше три задачи определяют поле деятельности фундаментальной кристаллохимии. Однако дифракционные методы, на которые она опирается, в первую очередь рентгеноструктурный анализ, часто непосредственно используются для решения разнообразных проблем неорганической и органической химии (включая установление состава и химического строения синтезируемых соединений), геохимии и биохимии, физики твердого тела и технологии материалов. При этом для углубленной трактовки данных рентгеноструктурного анализа применяется комплекс кристаллохимических модельных подходов и расчетных методик, что составляет область прикладной кристаллохимии.

В заключение вернемся к характеристике кристаллохимии как части химии. Нам представляется возможным определить химию как науку, которая изучает многообразие, способы синтеза и анализа химических соединений, а также функциональные зависимости вида $p = f(X)$, где p — некоторое свойство (это может быть и такое «химическое» свойство, как реакционная способность, и такое «физическое» свойство, как теплота фазового перехода), а X — состав вещества. Тут требует уточнения понятие «состав», как в определении кристаллохимии — понятие «кристаллическая структура». Мы не будем детально обсуждать этот достаточно сложный вопрос. Отметим лишь, что здесь подразумевается не просто элементный состав, а более глубокая характеристика индивидуальности вещества (например, структурная формула, если она более или менее адекватно описывает химическое соединение); во многих случаях индивидуальность химического вещества не может быть достаточно полно охарактеризована без знания кристаллической структуры.

Поскольку кристаллическую структуру также можно считать своего рода свойством, фундаментальная кристаллохимия в рамках первых двух из названных выше задач рассматривает зависимость структуры от состава (разумеется, с учетом термодина-

мических условий). При решении третьей задачи рассматриваются другие свойства, но роль структуры находит отражение в операторе f . Таким образом, задачи кристаллохимии по форме и по сути являются химическими, что и оправдывает ее название.

Будучи частью химии, опираясь на экспериментальные физические методы (в первую очередь на рентгеноструктурный анализ), кристаллохимия широко использует и математический аппарат. Основной частью этого аппарата является учение о симметрии, которому посвящена настоящая книга.

ТОЧЕЧНЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ (ГЕОМЕТРИЧЕСКИЙ АСПЕКТ)

1.1. ЗАКРЫТЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ И ИХ ИЗОБРАЖЕНИЕ

Симметрию фигур описывают с помощью геометрических образов, называемых *элементами симметрии*. В настоящей главе речь пойдет о симметрии непериодических фигур; для ее описания достаточным оказывается набор элементов симметрии, называемых *закрытыми*. Последние подразделяются на поворотные и инверсионные оси.

Простейший элемент симметрии — *поворотная ось*, которая представляет собой прямую, обладающую следующим свойством: при повороте вокруг этой прямой на угол $\varphi = 360^\circ/n$, где $n = 1, 2, 3, \dots$, фигура совмещается сама с собой. Натуральное число n называется порядком оси и показывает, сколько раз фигура самосовмещается при полном обороте. Сама поворотная ось n -го порядка также обозначается символом n .

Примером фигуры, обладающей симметрией такого рода, является n -лопастный винт. Молекула воды имеет ось 2, проходящую по биссектрисе угла Н—О—Н. Фигура может содержать и одновременно несколько поворотных осей. Так, через центры противоположных граней куба проходят три оси 4, четыре объемные диагонали куба — это оси 3, через середины противоположных ребер проходят шесть осей 2.

Очевидно, что всякая прямая в любой фигуре является поворотной осью первого порядка. Это, следовательно, тривиальный элемент симметрии, и его присутствие обычно не отмечается.

Прежде чем перейти к инверсионным осям, ознакомимся с операцией, которая называется *инверсией*. Эта операция совершается относительно точки O (рис. 1.1.1) и представляет собой преобразование, при котором всякий вектор \mathbf{r} , исходящий из точки O , превращается в противоположный вектор $-\mathbf{r}$. Если в результате инверсии фигура совмещается сама с собой, то говорят, что она обладает *центром инверсии* (*центром симметрии*), или инверсионной осью первого порядка.

В общем случае *инверсионная ось* — это прямая, несущая на себе особую точку O . Фигура обладает такой осью, если она самосовмещается после поворота на угол $\varphi = 360^\circ/n$ вокруг данной оси и инверсии в точке O . Инверсионная ось n -го порядка обозначается символом \bar{n} .

Умение обнаруживать в фигурах инверсионные оси (в отличие от поворотных) требует определенных навыков. Для этого

полезно познакомиться с некоторыми отличительными чертами таких осей.

Специфическим свойством оси $\bar{1}$ является то, что соответствующий ей геометрический образ — это фактически просто точка. В самом деле, операция самосовмещения в случае такой оси кроме инверсии включает поворот на 360° . Но такой поворот можно осуществить вокруг любой прямой, и никакими особыми свойствами эта прямая не обладает. Поэтому инверсионную ось $\bar{1}$ и называют центром инверсии (или центром симметрии). В фигуре, обладающей центром симметрии, мысленно проводя из этого центра вектор r в какую-либо характерную точку, мы должны обнару-

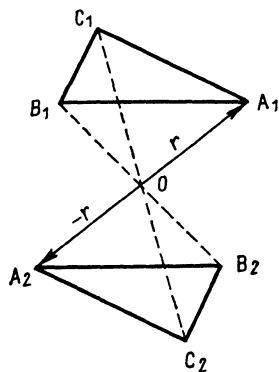


Рис. 1.1.1. Инверсия. При этой операции вектор r превращается в вектор $-r$, отрезок A_1B_1 — в отрезок A_2B_2 , треугольник $A_1B_1C_1$ — в треугольник $A_2B_2C_2$

жить совершенно такую же точку на конце противоположного вектора. Примерами centrosимметричных фигур могут служить молекулы бензола и ферроцена; молекулы $SbCl_5$ и метана не имеют центра инверсии (рис. 1.1.2).

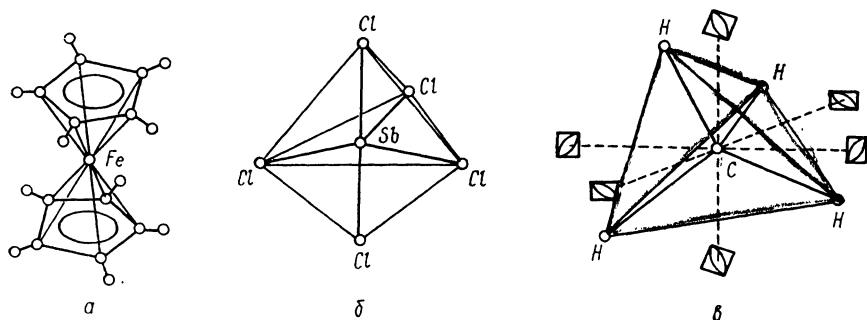


Рис. 1.1.2. Примеры молекул, на которых можно увидеть действие инверсионных осей:
 а — ферроцен, б — $SbCl_5$, в — метан

Анализируя симметрию многогранника, для обнаружения центра инверсии удобно воспользоваться следующим приемом. Поскольку все грани centrosимметричного многогранника должны быть попарно связаны центром $\bar{1}$, положив многогранник на горизонтальную плоскость любой его гранью, мы должны обнаружить равную ей грань в «антипараллельной» ориентации.

Особыми свойствами обладает также инверсионная ось второго порядка $\bar{2}$. Допустим, какая-то фигура (пусть это будет, например, молекула воды, для которой действие оси $\bar{2}$ показано на рис. 1.1.3) совмещается сама с собой после поворота на 180° вокруг некоторой прямой MN и инверсии в точке O , лежащей на этой прямой. Проведем через точку O плоскость, перпендикулярную к MN , и обозначим ее m . Нетрудно убедиться, что данная фигура будет совмещаться сама с собой при повороте вокруг любой прямой $M'N'$, параллельной MN , с последующей инверсией в точке пересечения прямой $M'N'$ и плоскости m . Таким образом, мы получаем бесконечное множество параллельных инверсионных осей $\bar{2}$; плоскость m представляет собой геометрическое место особых точек этих осей. Именно эта плоскость, называемая *плоскостью зеркального отражения* (или просто *плоскостью симметрии*)¹, служит геометрическим образом, который соответствует инверсионной оси $\bar{2}$. Сама же ось представляет собой одну из нормалей к плоскости симметрии.

Обычно, анализируя симметрию фигур, констатируют лишь наличие плоскостей m и не указывают оси $\bar{2}$. Семь таких плоскостей содержатся в молекуле бензола, пять — в молекуле ферроцена, четыре — в молекуле $SbCl_5$, шесть — в молекуле метана. Стоит обратить внимание (во избежание типичной ошибки), что прямой параллелепипед, в основании которого лежит параллелограмм, имеет лишь одну плоскость m , параллельную основанию: вертикальные плоскости, проходящие через средние линии параллелограмма, не являются плоскостями симметрии.

Чтобы уверенно обнаруживать в фигурах оси \bar{n} более высоких порядков, следует иметь в виду общие свойства инверсионных осей. Эти свойства можно сформулировать в виде теорем, которые нетрудно доказать, пользуясь представлениями о симметрических операциях (см. раздел 2.1). Инверсионные оси разбиваются на три группы.

1. Оси \bar{n} , где n — нечетное. Прямая, являющаяся такой осью, всегда одновременно является и поворотной осью n , а ее особая точка — центром инверсии. Следовательно, наличие (или отсутствие) инверсионных осей нечетного порядка устанавливается автоматически. Так, присутствие в молекуле ферроцена (см. рис. 1.1.2, а) оси 5 и центра симметрии $\bar{1}$ — необходимое и достаточное условие существования оси 5. Для инверсионных осей четного порядка это не так.

2. Оси \bar{n} , где n — число вида $4l+2$, т. е. $n=2, 6, 10 \dots$ Такая ось всегда является поворотной осью вдвое меньшего порядка ($n/2=2l+1$), но вовсе не обязана представлять собой поворотную ось n . Зато можно констатировать, что перпендикулярно оси \bar{n} с $n=4l+2$ обязательно проходит плоскость m . В итоге и

¹ Обозначение m плоскости симметрии происходит от английского «*mirror*», что значит «зеркало».

здесь возможен упрощающий прием: обнаружение поворотной оси нечетного порядка и перпендикулярной к ней плоскости симметрии эквивалентно обнаружению инверсионной оси вдвое большего порядка. Например, в молекуле $SbCl_5$ (см. рис. 1.1.2, б) необходимо и достаточно увидеть ось 3 и перпендикулярную к ней плоскость m , чтобы сделать заключение о присутствии оси $\bar{6}$.

3. Оси \bar{n} , где n — число вида $4l$, т. е. $n=4, 8, 12, \dots$ Такая ось также с необходимостью является поворотной осью порядка $n/2=2l$, но только этого обстоятельства, разумеется, недостаточ-

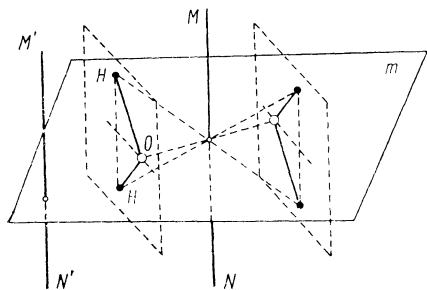


Рис. 1.1.3. Эквивалентность действия инверсионной оси $\bar{2}$ отражению в перпендикулярной плоскости (на примере молекулы воды)

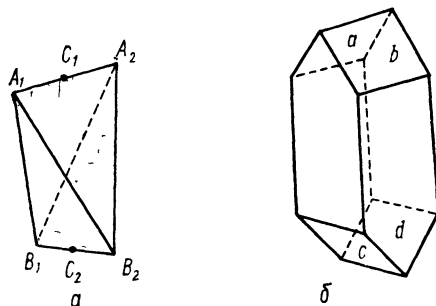


Рис. 1.1.4. Тетрагональный тетраэдр — характерная комбинация граней для фигуры с инверсионной осью четвертого порядка:

a — индивидуальный тетрагональный тетраэдр, b — многогранник, часть граней которого составляет тетрагональный тетраэдр

но для констатации наличия оси \bar{n} , и, к сожалению, в этом случае не удастся указать другие достаточные признаки, аналогичные тем, которые обнаружились в предыдущих случаях.

Характерным признаком фигуры, имеющей ось $\bar{4}$, является наличие двух пар особым образом расположенных граней (рис. 1.1.4). Одна пара включает грани $A_1A_2B_2$ и $B_1A_2B_2$, другая — грани $A_2A_1B_1$ и $B_2A_1B_1$; все эти грани — равнобедренные треугольники. Каждая пара граней представляет собой двугранный угол, и ребра этих углов A_1B_1 и A_2B_2 скрещиваются под прямым углом. Описанная фигура называется тетрагональным тетраэдром (по форме она похожа на «молочный пакет»). Через точки C_1 и C_2 , являющиеся серединами ребер, в этой фигуре проходит ось $\bar{4}$. При действии этой оси (будем считать, что сочетающийся с инверсией поворот на 90° осуществляется по часовой стрелке) происходит следующее циклическое преобразование точек: $A_1 \rightarrow B_2 \rightarrow B_1 \rightarrow A_2 \rightarrow A_1$; в итоге фигура совмещается сама с собой. Примечательно, что ось 4 в тетрагональном тетраэдре не является поворотной осью 4 и фигура не имеет центра инверсии. В правильном тетраэдре, каким является, например, молекула

метана, имеются сразу три взаимно перпендикулярные оси $\bar{4}$, расположение которых показано на рис. 1.1.2, в.

Разумеется, инверсионной осью $\bar{4}$ может обладать и фигура, не являющаяся тетраэдром «в чистом виде». Пример показан на рис. 1.1.4, б; но и в этом многограннике в качестве его составной части присутствует тетрагональный тетраэдр, который получится, если грани a, b, c, d продолжить до пересечения. В случае фигуры с осью $\bar{8}$ аналогичной характерной деталью будет совокупность из восьми граней, подразделяющаяся на две четверки; каждая четверка представляет собой пирамиду, и эти две пирамиды повернуты относительно друг друга на 45° . Такая фигура называется тетрагональной антипризмой и показана на рис. 1.7.7.

С помощью закрытых элементов симметрии удобно рассмотреть вопрос о неповторяющихся (особенных) точках неперIODических фигур. В асимметричной фигуре, которая имеет лишь оси 1, всякая точка особенная. В фигуре, которая содержит ось n (причем $n > 1$) или плоскость m при отсутствии других нетривиальных элементов симметрии, особенными являются все точки, лежащие на этой оси или плоскости. Наконец, фигура может иметь единственную особенную точку; так получается при наличии инверсионной оси (кроме $\bar{2}$) или при наличии пересекающихся элементов симметрии. Такие элементы симметрии (исключая 1 и $\bar{2}$, но включая m) должны иметь одну общую точку O ; эта точка в то же время должна быть особой точкой каждой из присутствующих инверсионных осей (кроме $\bar{2}$). Если речь идет о материальном теле, то точка O является его центром масс.

На чертежах, показывающих относительную ориентацию закрытых элементов симметрии, используют следующую систему обозначений:

Ось	$\bar{2}$	$\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{5}$	$\bar{6}$	$\bar{7}$	$\bar{2}$	$\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{5}$	$\bar{6}$
Обозначение											

Заметим, что в обозначениях инверсионных осей находят отражение их свойства, о которых было сказано выше. На проекции каждый из приведенных значков соответствует оси симметрии, расположенной вертикально. Ось, ориентированную горизонтально, изображают в виде отрезка, на обоих концах которого поставлены соответствующие значки. Ось $\bar{2}$ на чертежах обычно не показывают. Вместо нее изображают плоскость зеркального отражения m : при вертикальной ориентации — двойной (или жирной) чертой, при горизонтальной ориентации — уголком в правом верхнем углу чертежа.

В качестве примера на рис. 1.1.5 в виде проекции показано расположение элементов симметрии молекулы циклопропана

$(\text{CH}_2)_3$. На проекции изображены также атомы С и Н. Рядом с точками, которые соответствуют атомам Н, указаны их координаты по оси Z , перпендикулярной к плоскости чертежа. Для атомов С эти координаты равны нулю; обычно в таких случаях

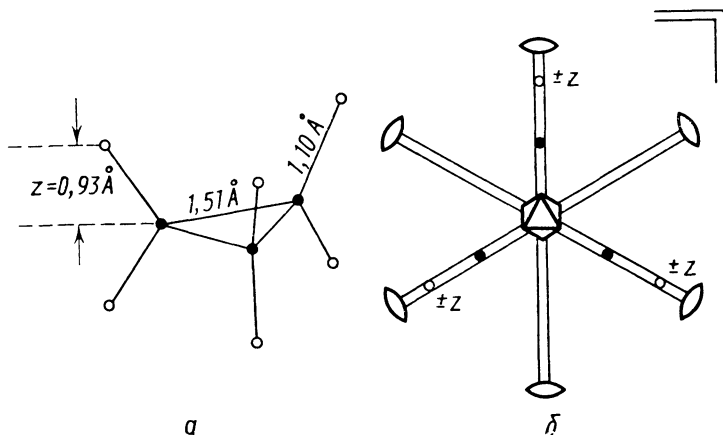


Рис. 1.15. Расположение элементов симметрии в молекуле циклопропана:
a — общий вид молекулы $(\text{CH}_2)_3$, *б* — проекция вдоль оси \bar{b}

координату z не указывают — ее равенство нулю подразумевается.

Обычная проекция оказывается неудобной для изображения элементов симметрии, наклонных по отношению к плоскости чер-

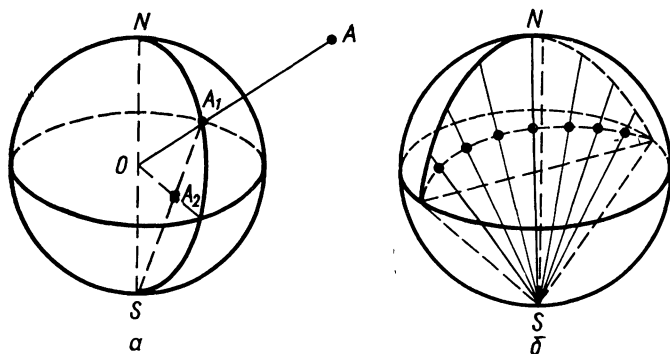


Рис. 1.16. Стереиграфическая проекция:
a — изображение прямой, *б* — изображение плоскости

тежа. При наличии таких элементов удобнее воспользоваться стереографической проекцией, построение которой сводится к следующему (рис. 1.1.6). В рассматриваемой фигуре одну из осо-

бенных, неповторяющихся точек принимают за центр проекции O . Вокруг точки O произвольным радиусом описывают сферу и через точку O проводят экваториальную плоскость. Пересечение сферы с плоскостью дает круг проекции. Перпендикуляр к этому кругу, проходящий через точку O , определяет положение северного и южного полюсов сферы.

Если требуется изобразить прямую¹ OA (рис. 1.1.6, *a*), точку A_1 , в которой OA пересекается с северной полусферой, соединяют с южным полюсом S . Возникающая точка A_2 , в которой пересекаются плоскость проекции и прямая A_1S , принимается за изображение прямой OA . Очевидно, что прямая NS изобразится точкой в центре круга проекции, всякая прямая, наклонная к плоскости проекции, — точкой внутри круга проекции, наконец, прямая, лежащая в этой плоскости, изобразится парой точек на окружности проекции. Для того чтобы показать, какая именно ось спроектирована, вместо точки на проекции ставят соответствующий значок (из числа тех, что приводились выше).

Плоскость зеркального отражения m проектируют следующим образом. Каждую точку пересечения плоскости m и северной полусферы соединяют с южным полюсом (рис. 1.1.6, *b*), получая на плоскости проекции точки дуги, которая принимается за изображение данной плоскости. Проекция плоскости, перпендикулярной к чертежу, представляет собой диаметр круга проекции. Плоскость, совпадающая с плоскостью чертежа, проектируется в виде окружности проекции. При этом, как и на обычной проекции, плоскость m изображают двойной (или жирной) линией.

В качестве примера стереографической проекции элементов симметрии приведем рис. 1.4.4, *b*, где показаны элементы симметрии куба: вертикальная и две горизонтальные оси 4, четыре наклонные оси 3, две горизонтальные и четыре наклонные оси 2, одна горизонтальная, четыре вертикальные и четыре наклонные плоскости симметрии.

Недостаток стереографической проекции заключается в том, что на ней нельзя показать отдельные точки (например, атомы в молекулах). В таких случаях прибегают к обычной проекции, вводя при необходимости специальные обозначения для наклонных элементов симметрии. В то же время с помощью стереографической проекции очень удобно изображать грани многогранников (точнее, нормали к ним) (раздел 1.6).

В заключение отметим, что если вдоль одной прямой пройдут сразу две или несколько поворотных или инверсионных осей, то эта прямая и на обычной и на стереографической проекции изображается как ось максимального порядка; при наличии поворотной и инверсионной оси одинакового порядка изображается поворотная ось. Так, в кубе прямая, соединяющая середины противоположных граней, одновременно является осью 4, $\bar{4}$, 2 и $\bar{2}$;

¹ Поскольку речь идет об изображении элементов симметрии, нас интересуют только прямые, проходящие через точку O .

ес проектируют как ось 4 (см. рис. 1.4.4, в). Вместе с тем каждая присутствующая в группе плоскость симметрии m и центр инверсии обязательно изображаются на проекции.

1.2. ТЕОРЕМЫ О КОМБИНАЦИЯХ ЗАКРЫТЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СИММЕТРИИ

Набор элементов симметрии, присутствующих в той или иной фигуре, не может быть произвольным. Он подчиняется ряду теорем, знание которых существенно облегчает анализ симметрии фигуры. Эти теоремы нетрудно доказать, пользуясь, например, правилами умножения симметрических операций (см. раздел 2.2).

Теорема 1. Если две оси $\bar{2}$ пересекаются под углом $\alpha = 180^\circ/n$, где n — натуральное число, то через точку их пересечения перпендикулярно к этим осям проходит поворотная ось n . В частности, при наличии двух взаимно перпендикулярных осей $\bar{2}$ перпендикулярно к ним обязательно проходит третья такая же ось.

Теорема 2 вполне аналогична теореме 1, но относится к инверсионным осям $\bar{2}$. Если две оси $\bar{2}$ (т. е. нормали к плоскостям m) пересекаются под углом $\alpha = 180^\circ/n$, то через точку их пересечения перпендикулярно к этим осям проходит поворотная ось n .

Угол между нормальными к плоскостям равен углу между плоскостями. Поэтому последнюю теорему можно сформулировать и так: линия пересечения двух плоскостей m , образующих угол α , есть поворотная ось с углом поворота 2α . В частности, взаимно перпендикулярные плоскости m пересекаются по оси $\bar{2}$.

Теорема 3. Если ось $\bar{2}$ пересекается под углом $\alpha = 180^\circ/n$ с осью $\bar{2}$, то через точку их пересечения перпендикулярно к этим осям проходит инверсионная ось \bar{n} .

Из теорем 1—3 вытекает, что угол между двумя осями $\bar{2}$ или двумя плоскостями m или осями $\bar{2}$ и $\bar{2}$ не может быть любым: он обязательно должен удовлетворять соотношению $\alpha = 180^\circ \cdot k/n$.

Отметим особо важный частный случай теоремы 3. Точка пересечения взаимно перпендикулярных оси $\bar{2}$ и плоскости m есть центр симметрии. Аналогичное утверждение справедливо по отношению к любой поворотной оси четного порядка, поскольку каждая из них содержит ось $\bar{2}$ в качестве подгруппы. Нетрудно также доказать, что: 1) если на оси $\bar{2}$ располагается центр симметрии, то перпендикулярно к ней проходит плоскость m ; 2) если на плоскости m располагается центр симметрии, то перпендикулярно к ней проходит ось $\bar{2}$. Таким образом, наличие любых двух из трех элементов симметрии: $\bar{1}$, $\bar{2}$ и m — с необходимостью вызывает присутствие третьего.

Теорема 4. Если в плоскости, перпендикулярной к оси n , располагается ось $\bar{2}$ или ось $\bar{2}$, то всего в этой плоскости должно находиться n таких осей. Таким образом, если через ось n про-

ходит плоскость симметрии, то всего через эту ось проходит n плоскостей m (см., например, рис. 1.3.5).

Теорема 5. Если в плоскости, перпендикулярной к оси \bar{n} , располагается ось 2 (или $\bar{2}$), то под углом $180^\circ/n$ к последней оси в той же плоскости проходит ось $\bar{2}$ (или 2) (см., например, рис. 1.3.9).

Сформулированные теоремы показывают, что наличие в фигуре двух нетривиальных элементов симметрии обязательно вызывает присутствие по крайней мере еще одного элемента симметрии.

1.3. СЕМЕЙСТВА ТОЧЕЧНЫХ ГРУПП НИЗШЕЙ И СРЕДНЕЙ КАТЕГОРИИ

Совокупность закрытых элементов симметрии, присущих какой-либо фигуре, называется ее *точечной группой симметрии*¹. Понятие точечной группы (и ее обозначение) аккумулирует в себе общую характеристику симметрии неперриодической фигуры.

Поскольку порядок оси симметрии в принципе может быть сколь угодно большим целым числом, существует бесчисленное множество разных точечных групп. Однако набор элементов симметрии, входящих в группу, и их относительная ориентация должны подчиняться теоремам, сформулированным в предыдущем разделе. Поэтому удается выделить *семь* семейств точечных групп так, что группы, составляющие данное семейство, во многом сходны. В итоге можно составить ясное представление обо всем многообразии точечных групп, несмотря на то что количество их бесконечно. Подробное знакомство с семействами точечных групп совершенно необходимо каждому, кто хочет уметь уверенно пользоваться аппаратом этих групп.

Для краткости мы не даем строгого вывода всевозможных точечных групп, но уже сама классификация по семействам предопределяет пути такого вывода. \uparrow

1. Семейство групп вида \times (семейство вращающегося конуса). Сюда входят группы, содержащие лишь одну поворотную ось. Обозначения этих групп совпадают с обозначениями соответствующих элементов симметрии. Из дальнейшего будет видно, что эти группы удобно разделить на два ряда — с нечетным и четным порядком оси:

$$\left. \begin{array}{l} 1, 3, 5, 7, \dots \\ 2, 4, 6, 8, \dots \end{array} \right\} \infty$$

В пределе оба ряда приведут к группе, содержащей ось бесконечного порядка. Такой симметрией обладает фигура, которая совмещается сама с собой при повороте на любой, в том числе бесконечно малый, угол. В качестве примера фигуры, содержа-

¹ Более строгое определение точечной группы дано в разделе 2.1.

шей ось ∞ , можно привести конус. Однако конус имеет еще и бесчисленное множество плоскостей симметрии, проходящих через ось ∞ . Все эти плоскости симметрии исчезают, если рассматривать вращающийся конус (или же покоящийся конус, всем точкам которого приписываются свойства бесконечно малых штрихов, ориентированных косо по отношению к образующим конуса) (рис. 1.3.1, *a*). Отсюда происходит название семейства.

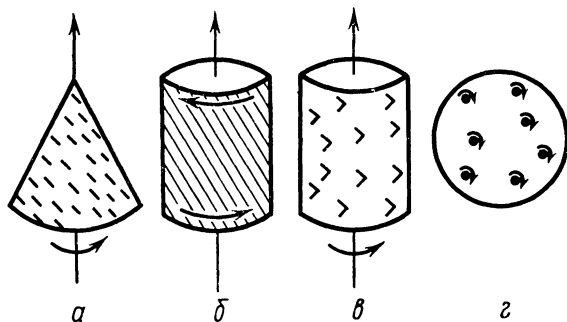


Рис. 1.3.1. Фигуры, обладающие осями бесконечного порядка:

a — вращающийся конус, *б* — скрученный цилиндр, *в* — вращающийся цилиндр, *г* — шар с вращающимися точками поверхности

Примером молекулы, симметрия которой отвечает точечной группе 2 из семейства вращающегося конуса, является молекула бензофенантрена (рис. 1.3.2). При идеально плоском строении молекула имела бы две плоскости симметрии (совпадающую с плоскостью чертежа и перпендикулярную к ней), а также ось 2, проходящую по линии пересечения этих плоскостей. Однако в силу значительного стерического затруднения, которое возникает в результате перекрывания валентно не связанных атомов водорода, конфигурация молекулы искажается: периферийные фенильные кольца отклоняются в разные стороны от плоскости чертежа. В итоге молекула имеет симметрию 2.

II. Семейство групп вида $n2$ или $n22$ (семейство скрученного цилиндра). Если к каждой поворотной оси, входящей в семейство вращающегося конуса, добавить перпендикулярную ось второго порядка, получится еще одно семейство точечных групп. Согласно теореме 4 из предыдущего раздела, каждая из этих групп содержит кроме оси n -го порядка («главная» ось) n осей второго порядка («побочные» оси), расположенных в перпендикулярной плоскости и образующих между собой углы $180^\circ/n$.

В качестве примера на рис. 1.3.3 показано расположение элементов симметрии в двух таких группах — с осями третьего и четвертого порядков. Заметим, что между этими двумя случаями есть принципиальная разница. При наличии оси 3 прямые, по

которым проходят оси 2, во всех отношениях одинаковы: они преобразуются друг в друга при повороте на 120° . Этого нельзя сказать о группе с осью четвертого порядка: при повороте на 90° ось $2'$ переходит в другую ось $2'$, а ось $2''$, в свою очередь, совмещается с осью $2''$. Неэквивалентность осей $2'$ и $2''$ в символе отражается записью двух осей второго порядка ($42'2''$ или просто 422). В символе группы с осью 3 пишется лишь одна двойка (32).

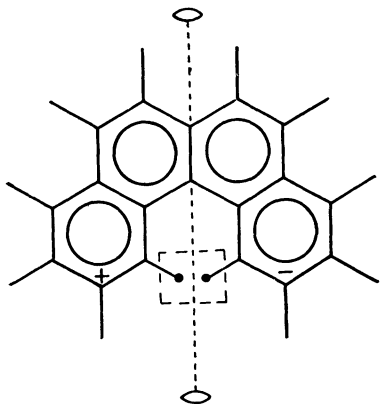


Рис. 1.3.2 Молекула бензофенантрена (точечная группа 2). Плюсом отмечены части молекулы, поднятые над плоскостью чертежа, минусом — опущенные. Штриховой линией показана область стерических затруднений

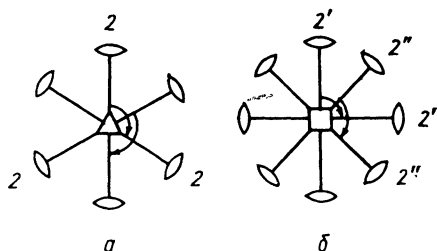


Рис. 1.3.3. Расположение элементов симметрии в точечных группах семейства скрученного цилиндра:
а — группа 32, б — группа 422

Указанное обстоятельство имеет общий характер: если порядок главной оси нечетный, прямые, по которым проходят оси 2, эквивалентны; в случае четного порядка существует два типа таких прямых и соответственно два типа осей 2. Последнее является причиной, по которой точечные группы этого семейства делятся на два ряда:

$$\left. \begin{array}{l} 12^1, 32, 52, 72, \dots \\ 222, 422, 622, 822, \dots \end{array} \right\} \infty 2$$

В пределе оба ряда дают точечную группу $\infty 2$ с одной главной осью симметрии бесконечного порядка и бесчисленным множеством побочных осей второго порядка. Примером фигуры, принадлежащей к предельной группе $\infty 2$, может служить скрученный цилиндр (см. рис. 1.3.1, б). Отсюда — название семейства.

¹ Эта группа уже фигурировала в семействе вращающегося конуса (группа 2). Ниже также встречаются случаи, когда первые члены рядов, относящихся к разным семействам, фактически представляют собой одинаковые группы.

В качестве примеров молекул, симметрия которых описывается группами этого семейства, приведем молекулы трифенил-дихлорстибина и дифенила (рис. 1.3.4).

Первая из этих молекул по форме напоминает трехлопастный пропеллер, осью которого служит прямая Cl—Sb—Cl. Плоскость каждого из фенильных колец повернута относительно экваториальной плоскости на угол около 45° так, что при повороте на

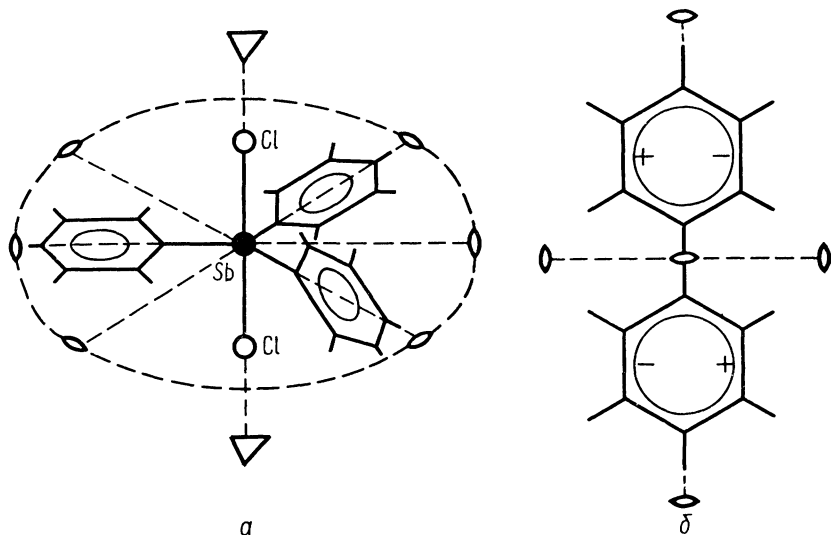


Рис. 1.3.4. Молекулы, симметрия которых описывается группами семейства скрученного цилиндра:
a — молекула $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$ (группа 32), *б* — молекула дифенила в газовой фазе (группа 222)

120° вокруг прямой Cl—Sb—Cl эти кольца совмещаются друг с другом; следовательно, по этой прямой проходит ось 3. По линиям трех связей Sb—C, расположенным в экваториальной плоскости, проходят оси 2: поворот вокруг такой линии приводит к тому, что одно из колец совмещается само с собой, а два других кольца и атомы хлора преобразуются друг в друга. Таким образом, молекула имеет симметрию 32.

В кристаллах молекулы дифенила имеют плоское строение. В отличие от этого в газовой фазе два фенильных кольца повернуты относительно ординарной связи C—C на некоторый угол. В результате группа симметрии содержит лишь три взаимно перпендикулярные оси 2 (группа 222).

III. Семейство групп вида nm и $nm\bar{3}$ (семейство неподвижного конуса). Точечные группы, относящиеся к этому семейству, получают, если в каждой поворотной оси, входящей в семейство вращающегося конуса, добавить плоскость m , проходящую через

эту ось. Тогда в каждой точечной группе возникает n таких плоскостей. Символы этих групп записываются следующим образом:

$$\left. \begin{array}{l} 1m, \quad 3m, \quad 5m, \quad 7m, \quad \dots \\ 2mm, \quad 4mm, \quad 6mm, \quad 8mm, \quad \dots \end{array} \right\} \infty m$$

Как и в предыдущем семействе, здесь наблюдается эквивалентность плоскостей, проходящих через оси нечетного порядка, и их неэквивалентность в случае осей четного порядка (рис. 1.3.5). Указанное обстоятельство отражается и в обозначениях точечных групп: в символах групп первого ряда буква m пишется один раз, в символах групп второго ряда — дважды.

В пределе оба ряда дают точечную группу ∞m с главной осью симметрии бесконечного порядка и бесчисленным множеством вертикальных плоскостей симметрии. Примером фигуры, имеющей симметрию ∞m , является неподвижный конус. Такую же симметрию имеют молекулы с линейным строением: HCl , CO , HCN и другие. Симметрия $1m$ (в кристаллохимической практике эту группу обычно обозначают просто m) характерна для многих

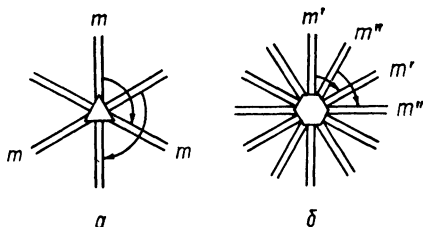


Рис. 1.3.5. Расположение элементов симметрии в точечных группах семейства неподвижного конуса:

a — группа $3m$, b — группа $4mm$

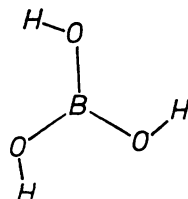


Рис. 1.3.6. Плоская молекула борной кислоты (точечная группа $\bar{6}$)

молекул (угловая молекула HClO , моногалогидозамещенные производные нафталина, антрацена и других конденсированных ароматических углеводородов и т. п.). Часто встречается и группа $2mm$ (молекулы воды, CH_2Cl_2 , цис-дихлорэтилена, молекулы дигалогидных мета- и орто-производных бензола и другие). Примерами молекул, группы симметрии которых содержат оси более высокого порядка, служат пирамидальные молекулы NH_3 (группа $3m$), BIF_5 (группа $4mm$).

IV. Семейство групп вида \bar{n} и n/m (семейство вращающегося цилиндра) в отличие от предыдущих, включает в себя не два, а четыре ряда точечных групп:

$$\left. \begin{array}{l} \bar{1}, \quad \bar{3}, \quad \bar{5}, \quad \bar{7}, \dots \\ \bar{2}, \quad \bar{6}, \quad \bar{10}, \quad \bar{14}, \dots \\ \bar{4}, \quad \bar{8}, \quad \bar{12}, \quad \bar{16}, \dots \\ 2/m, \quad 4/m, \quad 6/m, \quad 8/m, \dots \end{array} \right\} \frac{4l+2}{4l} \infty/m$$

Здесь в виде дроби (например, $2/m$) записаны взаимно перпендикулярные ось и плоскость симметрии.

Как было показано в разделе 1.1, особенностью точечных групп первого ряда является то, что в каждой из них содержится центр инверсии. В группах второго ряда центра инверсии нет, но есть плоскость, перпендикулярная направлению главной оси (эти группы можно было бы записать в виде $1/m$, $3/m$, $5/m$..., но обычно их обозначают символами вида \bar{n}). В группах третьего ряда нет ни центра инверсии, ни плоскости симметрии. Наконец, группы четвертого ряда содержат и центр инверсии и плоскость m . Действительно, так как любая ось четного порядка содержит в себе ось 2, присутствие центра инверсии в таких группах вытекает из теоремы 3 (см. раздел 1.2).

В пределе все эти ряды приводят к одной и той же точечной группе ∞/m (символ этой группы можно записать и как ∞), что является основанием для объединения их в одно семейство — семейство вращающегося цилиндра (см. рис. 1.3.1, в).

Группами этого семейства описывается симметрия молекул 1,5-дихлорнафталина (группа $2/m$), борной кислоты H_3BO_3 (рис. 1.3.6) (группа $\bar{6}$) и других.

V. Семейство неподвижного цилиндра. Если к каждой из групп предыдущего семейства добавить плоскость симметрии m , проходящую через ось, получается четыре новых ряда точечных групп:

$$\left. \begin{array}{l} \bar{1}m, \quad \bar{3}m, \quad \bar{5}m, \quad \bar{7}m, \quad \dots \\ \bar{2}m2, \quad \bar{6}m2, \quad \bar{10}m2, \quad \bar{14}m2, \quad \dots \\ \bar{4}2m, \quad \bar{8}2m, \quad \bar{12}2m, \quad \bar{16}2m, \quad \dots \\ 2/mmm, \quad 4/mmm, \quad 6/mmm, \quad 8/mmm, \quad \dots \end{array} \right\} \frac{\infty}{m} m$$

Рассмотрим последовательно каждый из этих рядов.

Выше отмечалось, что инверсионная ось нечетного порядка содержит в себе поворотную ось того же порядка. Тогда в соответствии с теоремой 4 из раздела 1.2 каждая из точечных групп первого ряда содержит столько плоскостей симметрии, каков порядок главной оси. Кроме того, благодаря присутствию центра инверсии перпендикулярно каждой плоскости располагается ось второго порядка. Эти оси проходят между плоскостями симметрии. На рис. 1.3.7 показано расположение элементов симметрии в первых двух группах этого ряда. Первая из этих групп уже встречалась в предшествующем семействе, где для нее было использовано ее обычное обозначение $2/m$.

Инверсионные оси четного порядка содержат в себе поворотные оси с порядком в 2 раза меньшим. Поэтому при наличии оси \bar{n} с четным n имеется $n/2$ плоскостей симметрии, проходящих через главную ось.

Группы второго ряда, где $n=4l+2$, содержат, кроме того, плоскость симметрии, перпендикулярную главной оси. В соответ-

ствии с теоремой 2 по линии пересечения взаимно перпендикулярных плоскостей m проходит ось второго порядка. Всего таких побочных осей в группе содержится $n/2$. Первые две группы

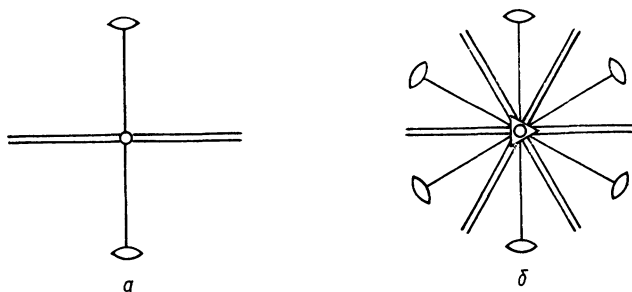


Рис. 1.3.7. Расположение элементов симметрии в точечных группах первого ряда семейства неподвижного цилиндра:
 a — группа $\overline{1}m$, чаще обозначаемая символом $2/m$, b — группа $\overline{3}m$

этого ряда представлены на рис. 1.3.8. Группа $\overline{2}m2$ уже фигурировала в семействе неподвижного конуса в обозначении $2mm$; чаще всего эту группу обозначают символом $mm2$ (см. ниже).

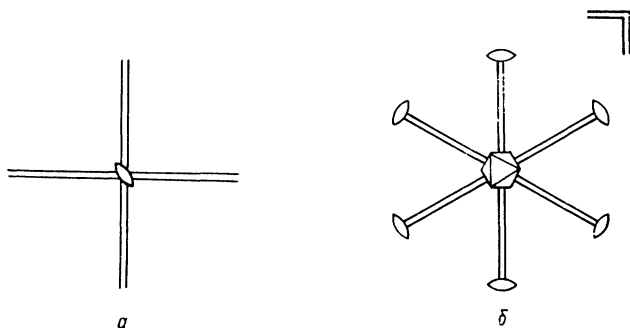


Рис. 1.3.8. Расположение элементов симметрии в точечных группах второго ряда семейства неподвижного цилиндра:
 a — группа $\overline{2}m2$ (ориентация элементов симметрии на рисунке соответствует более обычному обозначению $mm2$), b — группа $\overline{6}m2$

В группах третьего ряда нет плоскости, перпендикулярной главной оси, но здесь также присутствуют $n/2$ побочных осей второго порядка, что вытекает из теоремы 5 (см., например, группу $\overline{4}2m$ на рис. 1.3.9).

Расположение элементов симметрии в первых двух группах четвертого ряда показано на рис. 1.3.10. Обозначения этих групп строятся подобно обозначениям групп семейства неподвижного конуса с добавлением плоскости m , перпендикулярной к главной оси; их записывают как в виде $\frac{n}{m}mm$ (с помощью прямой дро-

би), так и в виде n/mmm (с помощью косой дроби). Группу $2/mmm$ обычно обозначают как mmm .

В пределе все эти ряды дают точечную группу $\frac{\infty}{m}m$ (другая запись $\overline{\infty}m$). Такую симметрию имеет неподвижный цилиндр.

В качестве примеров молекул, симметрия которых описывается точечными группами настоящего семейства, приведем молекулу ферроцена (см. рис. 1.1.2, а, группа $\overline{5}m$), молекулу $SbCl_5$ (см. рис. 1.1.2, б, группа $\overline{6}m2$), молекулу нафталина (группа mmm), молекулу бензола (группа $6/mmm$), двухатомные молекулы галогенов, водорода, кислорода, азота (группа $\frac{\infty}{m}m$).

Будем в дальнейшем называть оси n и \overline{n} , для которых $n \geq 3$, осями высшего порядка.

Точечные группы, которые не содержат ни одной такой оси, объединяются в низшую категорию. Существует всего восемь таких групп (1, $\overline{1}$, 2, m , $2/m$, 222 , $mm2$, mmm).

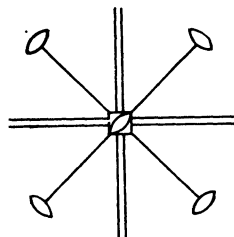


Рис. 1.3.9. Расположение элементов симметрии в точечной группе $\overline{4}2m$ (третий ряд семейства неподвижного цилиндра)

Точечные группы, содержащие одну ось высшего порядка (или несколько таких осей, но проходящих по одной прямой), принадлежат средней категории. Таких групп бесчисленное множество.

Выше были рассмотрены точечные группы этих двух категорий. В дальнейшем нам предстоит познакомиться с группами высшей категории, содержащими несколько осей высшего порядка, которые не совпадают по направлению (насчитывается всего девять таких групп; о них говорится ниже).

При классификации точечных групп имеет смысл также выделить предельные группы, содержащие оси бесконечного порядка. Пять из них (∞ , $\infty 2$, ∞m , $\frac{\infty}{m}$, $\frac{\infty}{m}m$) мы уже упоминали.

Существуют еще две такие группы, которые служат основой для разделения групп высшей категории на два семейства. Но прежде чем переходить к этим семействам, остановимся на некоторых общих принципах символики точечных групп.

Одинаково широкое применение находят две системы обозначений точечных групп. Первая из них называется символикой Шенфлиса (она будет описана в разделе 1.5), вторая называется международной символикой. В международных символах точечных групп обычно указываются не все элементы симметрии, а лишь так называемые «порождающие» (благодаря теоремам о

комбинациях они автоматически вызывают присутствие остальных, «порожденных» элементов). В вопросе о том, какой из элементов считать «порождающим» (если возникает такая альтернатива), предпочтение отдается плоскости m .

Употребляются сокращенные (использованные выше) и развернутые (более подробные) международные символы точечных групп. В развернутой форме символ точечной группы низшей ка-

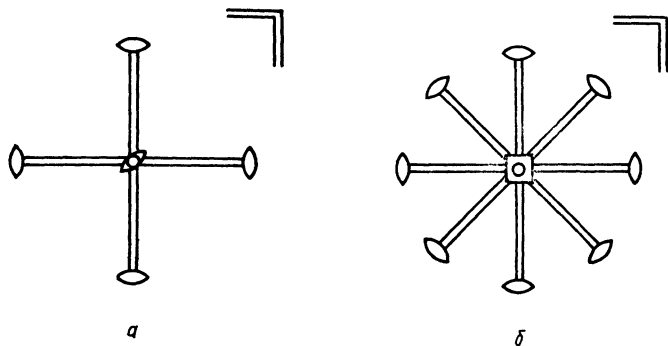


Рис. 1.3 10. Расположение элементов симметрии в точечных группах четвертого ряда семейства неподвижного цилиндра:

a — группа $2/mmm$, обычно обозначаемая просто mmm , b — группа $4/mmm$

тегории содержит три позиции¹, соответствующие осям координат X , Y , Z . Если в точечной группе присутствует плоскость симметрии, перпендикулярная той или иной оси, в соответствующей позиции ставится обозначение « m ». При наличии оси 2 , идущей вдоль какой-либо из осей координат, в соответствующей позиции ставится « 2 ». Одновременное присутствие этих двух элементов симметрии обозначается « $2/m$ ». Отсутствие элементов симметрии, соответствующих данной позиции, отмечается с помощью « 1 ». В этих обозначениях последние шесть из перечисленных выше групп низшей категории записываются следующим образом:

$$112; 11m; 11 \frac{2}{m}; 222; mm2; \frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}.$$

Здесь подразумевается, что в группах 2 , m и $2/m$ ось 2 или $\bar{2}$ направлена вдоль оси Z , а в группе $mm2$ имеющиеся плоскости перпендикулярны осям X и Y ; такой способ выбора осей координат чаще всего применяется для этих групп. Однако возможна и другая ориентация. Например, символ $1 \frac{2}{m} 1$ показывает, что с осью 2 совмещена координатная ось Y , а символ $2mm$ означает,

¹ Исключением являются группы 1 и $\bar{1}$, для которых развернутая форма записи не нужна.

что плоскости симметрии перпендикулярны осям Y и Z , в то время как по оси X проходит ось 2.

В точечных группах средней категории ось высшего порядка обычно совмещают с осью Z . Обозначение этой оси высшего порядка ставится в первой позиции. Наличие плоскости, перпендикулярной к главной оси, отмечается в этой же позиции с помощью дроби. Вторая позиция отводится для обозначения элементов симметрии, соответствующих координатной оси X . Третья позиция нужна лишь для точечных групп с главными осями четного порядка — она служит для обозначения элементов симметрии, соответствующих направлению, которое лежит в плоскости, перпендикулярной главной оси, и образует с осью X угол $\alpha = 180^\circ/n$ (в случае главных осей с нечетными порядками в третьей позиции всегда получится то же, что и во второй). В остальном правила построения символа те же, что и для низшей категории.

В качестве примеров развернутой записи точечных групп средней категории приведем следующие символы: $3\bar{1}$ (развернутая форма) = $\bar{3}$ (сокращенная форма) $4\bar{1}1 = 4$; $\bar{3}\bar{1} = \bar{3}$; $\bar{4}\bar{1}1 = \bar{4}$;
 $\bar{3} \frac{2}{m} = \bar{3}m$; $\frac{3}{m} m2 = \bar{6}m2$; $\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m} = \frac{4}{m} mm$ (или $4/mmm$).

В семействах II и III развернутая и сокращенная формы записи не отличаются друг от друга.

Отличие символов $\bar{4}2m$ и $\bar{4}m2$ заключается в том, что в первом случае ось X направлена вдоль оси 2 (это обычный способ выбора осей координат), во втором случае ось X совмещена с перпендикуляром к плоскости m (т. е. с осью $\bar{2}$). Аналогичный смысл имеет разница в символах $\bar{6}2m$ и $\bar{6}m2$, но для этой группы в качестве стандартного обычно принимают второй способ выбора координатной системы.

1.4. СЕМЕЙСТВА ТОЧЕЧНЫХ ГРУПП ВЫСШЕЙ КАТЕГОРИИ

Как уже было сказано, точечные группы, которые содержат несколько осей высшего порядка, не совпадающих по направлению, т. е. группы высшей категории, делятся на два семейства. Для групп семейства VI характерно отсутствие инверсионных осей, в том числе плоскостей симметрии; группы семейства VII выводятся из групп семейства VI добавлением плоскостей m .

VI. Семейство шара с вращающимися точками поверхности. Можно строго математически доказать, что существует лишь три точечные группы, содержащие конечное число не совпадающих по направлению поворотных осей высшего порядка (при отсутствии инверсионных осей).

Первая группа обозначается 23 (принципы международной символики групп высшей категории изложены ниже); она содержит три взаимно перпендикулярные оси 2, которые удобно при-

нять за координатные оси; кроме того, присутствуют четыре оси 3, проходящие по объемным диагоналям октантов. Перечисленные оси расположены так, как это показано на рис. 1.4.1, а.

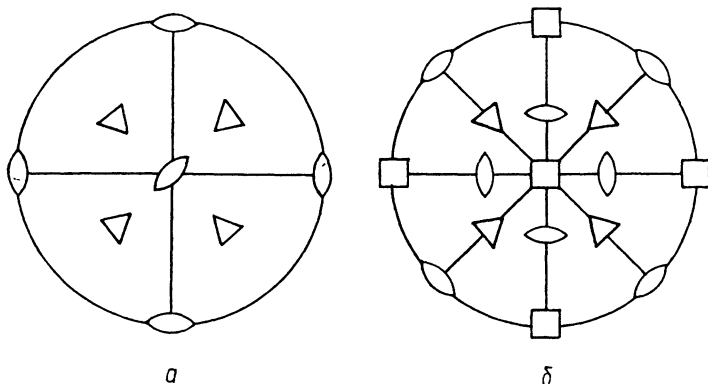


Рис. 1.4.1. Точечные группы семейства шара с вращающимися точками поверхности:
 а — группа 23, б — группа 432

Каждая ось 3 образует с любой из осей 2 угол $\sim 54,7^\circ$, а угол между двумя любыми осями 3 близок к $70,5^\circ$ (смежный угол, равный $\sim 109,5^\circ$, обычно называют «тетраэдрическим»). Пример многогранника, имеющего симметрию 23, показан на рис. 1.4.2, а.

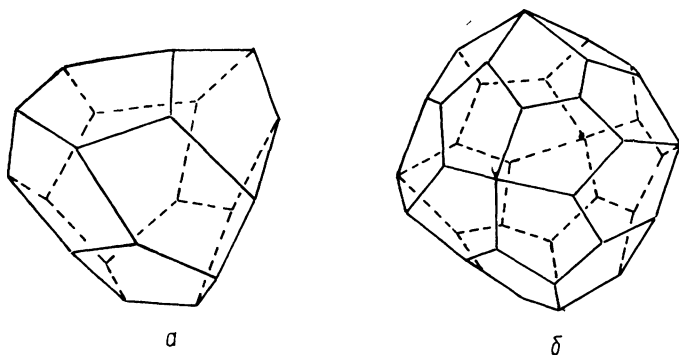


Рис. 1.4.2. Примеры многогранников, симметрия которых описывается точечными группами семейства шара с вращающимися точками поверхности:
 а — пентагонритетраэдр (группа 23), б — пентагонтриоктаэдр (группа 432)

Во второй группе (группа 432) при таком же расположении осей 3 вдоль координатных осей проходят оси 4. Вместе с тем (в соответствии с теоремой 4) возникают оси 2, проходящие по диагоналям координатных плоскостей (ось 4 содержит в себе ось 2). Расположение перечисленных осей показано на

рис. 1.4.1, б. Примером фигуры с такой симметрией является многогранник, изображенный на рис. 1.4.2, б.

Третья группа (группа 25, рис. 1.4.3) содержит шесть осей 5, десять осей 3 и пятнадцать осей 2. В отличие от двух предыдущих групп здесь минимальный угол между осями 3 составляет $\sim 41,8^\circ$.

Если расположить в пространстве какие-либо две поворотные оси высшего порядка в относительной ориентации, не встречаю-

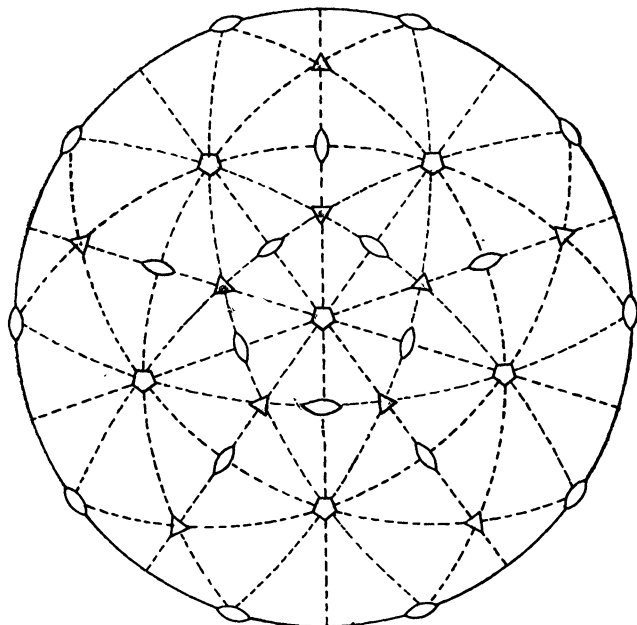


Рис. 1.4.3. Расположение элементов симметрии в точечной группе 25. Если считать штриховые линии изображением плоскостей симметрии, то получится точечная группа $m\bar{5}$

щейся ни в одной из перечисленных групп, и рассмотреть, какие элементы симметрии при этом возникают, то окажется, что всякая прямая, проходящая через точку пересечения исходных осей, является осью ∞ . В итоге получается группа, обозначаемая $\infty\infty$ и содержащая бесчисленное множество осей бесконечного порядка. Эту группу называют *группой вращений*; она содержит в себе всевозможные повороты вокруг всевозможных осей. Геометрическим образом, иллюстрирующим такую симметрию, является шар, в котором все точки поверхности вращаются в одном направлении (например, по часовой стрелке) вокруг соответствующего радиуса (см. рис. 1.3.1, з).

То, что всякое расположение двух осей высшего порядка в ориентации, не встречающейся в группах 23, 432 и 25, приводит

к группе $\infty\infty$, означает, например, что две оси 6 или ось 6 и какая-либо другая, не совпадающая с ней по направлению, ось высшего порядка могут одновременно присутствовать только в группе $\infty\infty$.

VII. Семейство шара. Добавление к группам 23 и 432 трех плоскостей симметрии, совпадающих с координатными плоскостями, приводит к группам $m\bar{3}$ и $m\bar{3}m$ (рис. 1.4.4, а, в). Если к груп-

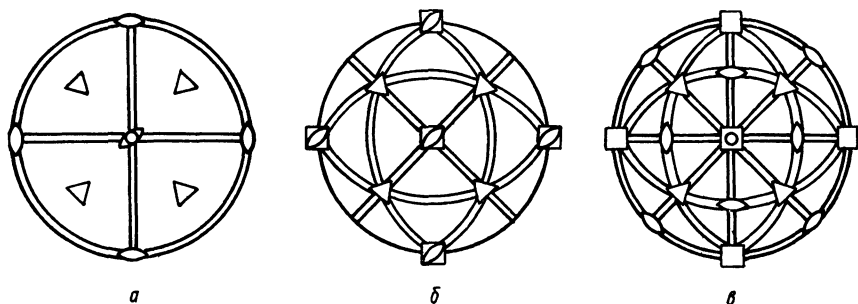


Рис 1.4.4. Расположение элементов симметрии в точечных группах семейства шара:

а — группа $m\bar{3}$, б — группа $\bar{4}3m$, в — группа $m\bar{3}m$

пе 23 добавить шесть плоскостей симметрии, перпендикулярных диагоналям координатных плоскостей, возникает группа, обозначаемая $\bar{4}3m$ (рис. 1.4.4, б); при этом на месте осей 2 в соответствии с теоремой 3 появляются инверсионные оси $\bar{4}$. Добавление таких диагональных плоскостей к группе 432 снова дает уже упоминавшуюся группу $m\bar{3}m$. К группе 25, содержащей пятнадцать осей 2, можно добавить пятнадцать плоскостей симметрии, перпендикулярных этим осям, что приведет к группе, обозначаемой $m\bar{5}$.

Таким образом, получаются четыре группы ($m\bar{3}$, $m\bar{3}m$, $\bar{4}3m$, $m\bar{5}$), содержащие наряду с плоскостями симметрии конечное количество осей высшего порядка. Заметим, что в трех из них ($m\bar{3}$, $m\bar{3}m$ и $m\bar{5}$) присутствуют плоскости m , перпендикулярные осям 2; следовательно, эти группы содержат и центр инверсии. Группа $\bar{4}3m$ центра инверсии не имеет.

Добавление плоскостей симметрии к любой из групп предыдущего семейства в какой-либо иной ориентации приводит к возникновению бесчисленного множества осей высшего порядка. В итоге всякая прямая, проходящая через центр, окажется осью бесконечного порядка, а всякая плоскость — плоскостью симметрии. Так получается предельная группа, обозначаемая $\frac{\infty}{m}\infty$ и

описывающая симметрию шара, ее называют *полной ортогональной группой*. Эта группа содержит в себе всевозможные повороты и повороты с инверсией вокруг всевозможных осей. Все то-

ческие группы симметрии всех семейств являются ее подгруппами.

Приведем примеры фигур, симметрия которых отвечает группам последнего семейства. Многогранник, изображенный на рис. 1.4.5, а (пентагондодекаэдр), с гранями в форме «равнобедренных» пятиугольников имеет симметрию $m\bar{3}$. Аналогичный многогранник с правильными ~~и~~треугольными гранями дает пример симметрии $m\bar{5}$. Такую же симметрию имеет икосаэдр (рис. 1.4.5, б).

Симметрией $\bar{4}3m$ обладают правильный тетраэдр и имеющая тетраэдрическое строение молекула метана CH_4 (см. рис. 1.1.2, в).

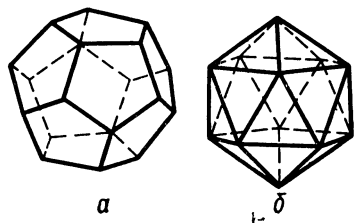


Рис. 1.4.5. Примеры многогранников, симметрия которых описывается точечными группами семейства шара:
а — пентагондодекаэдр (группа $m\bar{3}$), б — икосаэдр (группа $m\bar{5}$)

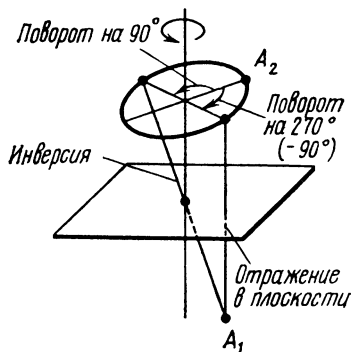


Рис. 1.5.1. Действие инверсионной оси $\bar{4}$ эквивалентно действию зеркально-поворотной оси S_4

Группой $m\bar{3}m$ описывается симметрия куба и октаэдра, а также многочисленных октаэдрических молекул и ионов (например, ион $[PtCl_6]^{2-}$).

В заключение нужно остановиться на принципах обозначения точечных групп высшей категории. Развернутый символ групп, в которых присутствуют четыре оси 3, состоит из трех позиций. Первая позиция отводится для обозначения координатных элементов симметрии (плоскостей, перпендикулярных осям координат, и осей симметрии, проходящих вдоль осей координат), третья позиция — для диагональных (плоскостей симметрии, перпендикулярных диагоналям координатных плоскостей, и осей симметрии, проходящих вдоль этих диагоналей). Во второй позиции ставится тройка, которая обозначает оси 3, проходящие вдоль объемных диагоналей октантов. В остальном правила построения символа те же, что и для групп низшей и средней категории.

Развернутая форма записи	231	432	$\frac{2}{m} 31$	$\bar{4}3m$	$\frac{4}{m} 3 \frac{2}{m}$
Сокращенная форма записи	23	432	$m\bar{3}$	$\bar{4}3m$	$m\bar{3}m$

Символы групп с осями пятого порядка 25 и $m5$ строятся по аналогии с символами групп 23 и $m3$.

1.5. ЗЕРКАЛЬНО-ПОВОРОТНЫЕ ОСИ И СИМВОЛИКА ШЕНФЛИСА

До сих пор мы подразделяли закрытые элементы симметрии на поворотные и инверсионные оси. Существует, однако, и другой, совершенно равноценный способ описания симметрии фигур, когда вместо инверсионных рассматриваются так называемые «зеркально-поворотные» оси.

В общем случае *зеркально-поворотная ось* S_n , как и инверсионная ось \bar{n} , — это прямая, несущая на себе особую точку O . Однако специфическое свойство зеркально-поворотной оси определяется иначе: фигура, обладающая такой осью, должна самосовмещаться при повороте вокруг данной прямой на угол $360^\circ/n$ и отражении в плоскости, проходящей через точку O и перпендикулярной оси поворота.

На рис. 1.5.1 показано, как точка A_2 преобразуется в точку A_1 в результате поворота на 90° и инверсии в точке O ; нетрудно видеть, что это же преобразование можно осуществить путем поворота на 90° в обратную сторону в сочетании с отражением в перпендикулярной плоскости, проходящей через точку O . При таком преобразовании самосовмещаются целиком и многогранники, показанные на рис. 1.1.4. Отсюда следует, что ось $\bar{4}$ эквивалентна зеркально-поворотной оси четвертого порядка S_4 .

Каждую инверсионную ось можно рассмотреть как зеркально-поворотную, но соотношение между порядками этих осей в общем случае оказывается не столь простым. Оно выражается следующими правилами.

1. Инверсионные оси нечетных порядков эквивалентны зеркально-поворотным осям удвоенных порядков, т. е. $\bar{n} = S_{2n}$. Например, $\bar{1} = S_2$, $\bar{3} = S_6$ и т. д.

2. Инверсионные оси с $n = 4l + 2$ эквивалентны зеркально-поворотным осям вдвое меньших порядков, т. е. $\bar{n} = S_{n/2}$. Например, $\bar{2} = m = S_1 = \sigma$, $\bar{6} = S_3$ и т. д. Таким образом, зеркально-поворотная ось первого порядка эквивалентна плоскости симметрии.

3. Инверсионные оси с $n = 4l$ эквивалентны зеркально-поворотным осям тех же порядков, т. е. $\bar{n} = S_n$. Например, $\bar{4} = S_4$ и т. д.

Для ясности приведем два примера. В многограннике, представляющем собой вытянутый или сжатый вдоль оси третьего порядка куб и называемом ромбоэдром (все грани — ромбы) (рис. 1.7.7), легко обнаружить инверсионную ось $\bar{3}$, так как здесь присутствуют поворотная ось 3 и центр инверсии $\bar{1}$. Нетрудно также убедиться, что ромбоэдр самосовмещается при повороте вокруг этой оси на 60° в сочетании с отражением в перпендикулярной плоскости. Значит, симметрию этой фигуры можно охарактеризовать и зер-

кально-поворотной осью S_6 ($\bar{3}=S_6$). Еще проще на примере тригональной пирамиды (рис. 1.7.6) установить эквивалентность осей $\bar{6}$ и S_3 .

Итак, существуют две альтернативные классификации закрытых элементов симметрии: 1) поворотные и инверсионные оси; 2) поворотные и зеркально-поворотные оси. Первая из них лежит в основе уже описанной международной символики точечных групп (символы Германа — Могена), вторая используется в символике Шенфлиса. В кристаллографии и кристаллохимии применяют по большей части международную символику; ее преимущество заключается в том, что она удобна для последующего перехода к обозначениям групп симметрии периодических фигур, в первую очередь кристаллических структур. Когда же речь идет только о симметрии молекул, чаще пользуются символами Шенфлиса (в квантовой химии, спектроскопии и т. д.). Современный исследователь, имеющий дело со строением химических веществ, должен одинаково свободно владеть и той и другой символикой.

По Шенфлису, поворотные оси обозначаются C_n , зеркально-поворотные — S_n .

Для обозначения точечных групп низшей и средней категории используют буквы C или D или S , цифровые индексы, указывающие порядок оси, и буквенные индексы v или d или h , свидетельствующие о наличии плоскостей симметрии. При этом действуют следующие правила:

а) буквой C обозначают группы, не содержащие побочных осей 2, буквой D — группы, содержащие такие оси; в этом случае индекс n — порядок поворотной оси (даже при наличии зеркально-поворотной оси более высокого порядка);

б) буквой S обозначают группы, представляющие собой зеркально-поворотные оси четного порядка и не содержащие других элементов симметрии; в таких группах n — порядок зеркально-поворотной оси;

в) наличие плоскостей симметрии, проходящих через главную ось, обозначают индексом v ; если наряду с такими плоскостями присутствуют оси второго порядка, не лежащие в этих плоскостях, то ставится индекс d ; наличие плоскости симметрии, перпендикулярной к главной оси, обозначается индексом h .

Запишем обозначения Шенфлиса для семейств точечных групп.

1. Группы семейства вращающегося конуса имеют обозначения C_n :

$$\left. \begin{array}{l} C_1 \quad C_3 \quad C_5 \dots \\ C_2 \quad C_4 \quad C_6 \dots \end{array} \right\} C_\infty.$$

2. Группы семейства скрученного цилиндра помимо главной оси имеют побочные оси второго порядка; следовательно, они обозначаются как D_n :

$$\left. \begin{array}{l} D_1 (C_2) \quad D_3 \quad D_5 \dots \\ D_2 \quad D_4 \quad D_6 \dots \end{array} \right\} D_\infty.$$

3. Группы семейства неподвижного конуса помимо главной оси содержат плоскости, проходящие через главную ось, поэтому они имеют обозначения C_{nv} :

$$\left. \begin{array}{ccc} C_{1v} & C_{3v} & C_{5v} \dots \\ C_{2v} & C_{4v} & C_{6v} \dots \end{array} \right\} C_{\infty v}.$$

Группа C_{1v} , содержащая только плоскость зеркального отражения, чаще обозначается символом C_s .

4. Группы семейства вращающегося цилиндра, содержащие только зеркально-поворотные оси четных порядков, обозначаются как S_n :

$$\begin{array}{cccc} S_2 & S_6 & S_{10} & \dots & S_{4l+2} \\ S_4 & S_8 & S_{12} & \dots & S_{4l} \end{array}$$

Группы первого из этих двух рядов обозначают также символами C_{ni} , используя то, что фигурирующие здесь зеркально-поворотные оси эквивалентны инверсионным осям вдвое меньших порядков; в таком случае n — это порядок инверсионной оси. Таким образом, $S_2 = C_i$, $S_6 = C_{3i}$, $S_{10} = C_{5i}$ и т. д.

Остальные группы этого семейства содержат плоскость симметрии, перпендикулярную к главной оси, и обозначаются как C_{nh} :

$$\begin{array}{ccc} C_{1h} (C_s) & C_{3h} & C_{5h} \dots \\ C_{2h} & C_{4h} & C_{6h} \dots \end{array}$$

Предельная группа этого семейства имеет обозначение S_{∞} или $C_{\infty h}$.

5. Те группы семейства неподвижного цилиндра, которые содержат плоскость симметрии, перпендикулярную главной оси, обозначаются как D_{nh} , а те, которые содержат плоскости симметрии, проходящие через главную ось, но не совпадающие с побочными осями, обозначаются символами D_{nd} :

$$\left. \begin{array}{ccc} D_{1d} (C_{2h}) & D_{3d} & D_{5d} \dots \\ D_{1h} (C_{2v}) & D_{3h} & D_{5h} \dots \\ D_{2d} & D_{4d} & D_{6d} \dots \\ D_{2h} & D_{4h} & D_{6h} \dots \end{array} \right\} D_{\infty h}.$$

Первые группы первых двух рядов, уже встречавшиеся в других семействах, обычно обозначаются как C_{2h} и C_{2v} соответственно. В группах третьего ряда цифровой индекс соответствует порядку поворотной оси, входящей в качестве подгруппы в зеркально-поворотную (инверсионную) ось. Например, $\bar{4}2m = D_{2d}$, $\bar{8}2m = D_{4d}$ и т. д.

Для групп высшей категории используются следующие символы:

Семейство шара с вращающимися точками поверхности		Семейство шара	
международный символ	символ Шенфлиса	международный символ	символ Шенфлиса
23	T	$\bar{4}3m$	T_d
—	—	$m\bar{3}$	T_h
432	O	$m\bar{3}m$	O_h
25	I	$m\bar{5}$	I_h
$\infty\infty$	K	$\frac{\infty}{m} m$	K_h

Группы, содержащие оси пятого порядка, обозначаются буквой I , содержащие поворотные оси четвертого порядка — буквой O , группы, не содержащие этих осей, обозначаются буквой T . Предельные группы с осями бесконечного порядка записываются с помощью символа K . Наличие плоскостей симметрии отмечается индексом h . Ввиду того что существуют две группы T с плоскостями симметрии, одна из них (содержащая координатные плоскости) записывается как T_h , другая (с диагональными плоскостями) — как T_d .

1.6. ОРБИТЫ, ИЗОГОНЫ, ИЗОЭДРЫ

Всякому элементу симметрии соответствует некоторое преобразование, при котором рассматриваемая фигура совмещается сама с собой; такое преобразование называется симметрической операцией (подробней этот вопрос обсуждается в разделах 2.1—2.4).

Совокупность точек, которые преобразуются друг в друга в результате проведения операций симметрии, называется *системой эквивалентных позиций*, или *орбитой*. В дальнейшем мы будем говорить, что такие точки (или такие позиции) связаны симметрическими операциями, или элементом симметрии. Например, атомы углерода в молекуле бензола связаны осью 6, и поэтому они занимают эквивалентные позиции; атомы водорода располагаются по другой орбите. В молекуле метана одну орбиту занимают атомы водорода, другую — атом углерода (в последнем случае орбита включает в себя лишь одну позицию).

Разумеется, если речь идет о молекулах, в эквивалентных позициях могут располагаться только атомы одного элемента. Это, однако, не означает, что все атомы данного элемента, входящие в молекулу, должны занимать одну орбиту. Например, в молекуле $SbCl_5$ (см. рис. 1.1.2, б) атомы хлора, лежащие в экваториальной плоскости, расположены по точкам одной орбиты, а атомы хлора, лежащие на оси 3, занимают эквивалентные позиции на другой орбите. Для химика существенно, что атомы, относящиеся к одной системе позиций (и только эти атомы), вполне идентичны по своим свойствам.

Число точек, входящих в данную систему эквивалентных позиций, называется *кратностью этой системы* (орбиты), или *кратностью позиции*. Например, в случае молекулы $SbCl_5$ кратность позиции в экваториальной плоскости равна трем, а кратность позиции на оси 3 — двум.

Позиция называется *частной*, если точка расположена на каком-либо элементе симметрии. В противном случае позиция называется *общей*. Частные позиции могут быть разных типов: на плоскости симметрии, на оси, в особой точке инверсионной оси, в центре симметрии, в точке пересечения осей симметрии. Например, в молекуле $Sb(C_6H_5)_3Cl_2$ (см. рис. 1.3.4, *a*) атомы С и Н, не лежащие на осях 2, занимают общие шестикратные позиции. Атомы С и Н, лежащие на осях 2, располагаются в частных трехкратных позициях. Атомы Cl занимают частную двукратную позицию на оси 3, и, наконец, атом Sb находится в частной однократной позиции в точке пересечения осей 3 и 2. Отметим, что кратность общей позиции всегда больше кратности частной позиции.

Как уже было сказано в разделе 1.1, в каждой неперiodической фигуре имеется по крайней мере одна особенная неповторяющаяся точка, т. е. орбита с кратностью 1.

Рассмотрим для примера, какие типы позиций возможны в точечной группе mmm и как они изображаются на проекции¹. Во-первых, это общая восьмикратная позиция, изображенная на рис. 1.6.1, *a*. Затем, имеются частные позиции различных типов: на

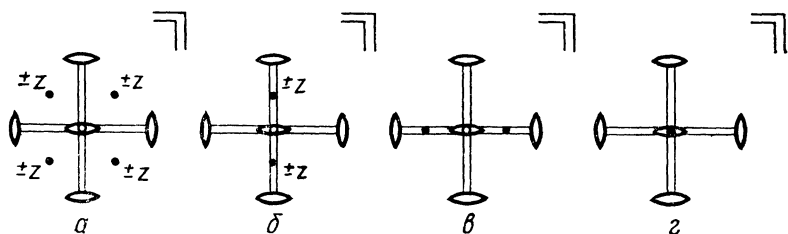


Рис. 1.6.1. Возможные типы систем эквивалентных позиций в точечной группе mmm :

a — общая позиция, *b* — позиция на плоскости симметрии m , *v* — позиция на оси 2, *z* — позиция в центре инверсии

плоскости симметрии (рис. 1.6.1, *b*, кратность равна 4), на оси 2 (рис. 1.6.1, *v*, кратность равна 2) и в центре симметрии (рис. 1.6.1, *z*, кратность равна 1).

Если координаты одной из точек, входящих в систему эквивалентных позиций, обозначить x, y, z , то координаты остальных точек данной системы можно выразить через эти величины.

Перечислим типы орбит для группы mmm с указанием кратности и координат точек:

¹ На проекции рядом с точкой указывают ее координату ($+z$ или $-z$). Часто букву z опускают, сохраняя знаки $+$ или $-$. Если точка расположена в плоскости проекции, т. е. $z=0$, координату вообще не указывают.

- 1) 8 (общая позиция): $x, y, z; x, y, -z; x, -y, z; x, -y, -z;$
 $-x, y, z; -x, y, -z; -x, -y, z;$
 $-x, -y, -z;$
- 2) 4 (на плоскости m_x): $0, y, z; 0, y, -z; 0, -y, z; 0, -y, -z;$
- 3) 4 (на плоскости m_y): $x, 0, z; x, 0, -z; -x, 0, z; -x, 0, -z;$
- 4) 4 (на плоскости m_z): $x, y, 0; x, -y, 0; -x, y, 0; -x, -y, 0;$
- 5) 2 (на оси 2_x): $x, 0, 0; -x, 0, 0;$
- 6) 2 (на оси 2_y): $0, y, 0; 0, -y, 0;$
- 7) 2 (на оси 2_z): $0, 0, z; 0, 0, -z;$
- 8) 1 (в центре симметрии): $0, 0, 0.$

В разных молекулах симметрии mmm атомы могут занимать разное число систем эквивалентных позиций; кроме того, эти позиции могут отличаться по типу и по значениям координат. Так, в

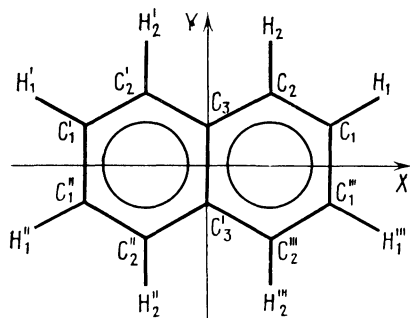


Рис. 1.6.2. Нумерация атомов в молекуле нафталина. Обозначения атомов С или Н, занимающих эквивалентные позиции, имеют одинаковый нижний индекс

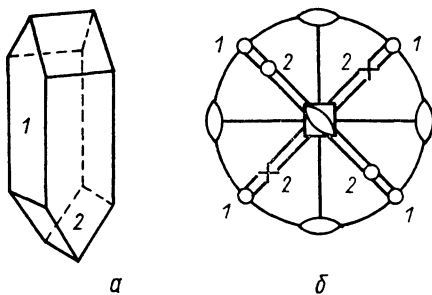


Рис. 1.6.3. Кристалл карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$:
 а — общий вид, б — стереографическая проекция нормалей к граням (гномостереографическая проекция граней)

плоской молекуле нафталина (рис. 1.6.2) атомы С располагаются по точкам трех орбит:

C_1 — позиция на плоскости m_z ; $x=2,406$; $y=0,698 \text{ \AA}$;

C_2 — позиция на плоскости m_z ; $x=1,230$; $y=1,408 \text{ \AA}$;

C_3 — позиция на оси 2_y ; $y=0,698 \text{ \AA}$.

Атомы Н занимают две однотипные орбиты:

H_1 — позиция на плоскости m_z ; $x=3,350$; $y=1,243 \text{ \AA}$;

H_2 — позиция на плоскости m_z ; $x=1,230$; $y=2,498 \text{ \AA}$.

Рассмотренный пример показывает, что с использованием аппарата точечных групп и понятия об эквивалентных позициях можно представить полную информацию о строении молекулы в очень сжатой форме. Действительно, прибегнув к общеизвестным формулам аналитической геометрии, из приведенных данных нетрудно сосчитать межатомные расстояния и валентные углы в молекуле нафталина.

Многогранник, вершины которого составляют одну орбиту, называется *изогоном*. Пример изогона — прямоугольный паралле-

лещица; его вершины представляют собой систему позиций в группе $\bar{4}2m$ (см. рис. 1.6.1, а).

Однако чаще в кристаллохимии и кристаллографии приходится иметь дело с многогранниками иного типа, называемыми *изоэдрами*¹. В изоэдре все грани связаны элементами симметрии и поэтому совершенно идентичны. Например, изоэдрами являются куб, правильный и тетрагональный (см. рис. 1.1.4, а) тетраэдры, многогранники, изображенные на рис. 1.4.2 и 1.4.5, уже упоминавшиеся выше тригональная дигпирамида (рис. 1.7.6) и ромбоэдр (рис. 1.7.7).

Многогранник, содержащий разные по форме грани, всегда можно представить как комбинацию изоэдров. При таком подходе изоэдром называют совокупность симметрически эквивалентных и, следовательно, равных граней многогранника (отметим, что понятие изоэдра аналогично понятию орбиты). Чтобы представить общий вид изоэдра, нужно продолжить входящие в него грани до пересечения. Подразумевается, что изоэдр может быть как замкнутым, так и незамкнутым (открытым) многогранником. В частном случае изоэдр включает в себя лишь одну грань (моноэдр) или две грани, которые при их продолжении пересекаются (диэдр) или оказываются параллельными (пинакоид). Так, многогранник на рис. 1.1.4, б содержит три изоэдра, среди которых наряду с тетрагональным тетраэдром имеется и пинакоид (пара горизонтальных граней), третий изоэдр образован четырьмя вертикальными гранями. Число граней, входящих в изоэдр, называется его кратностью.

Для изображения изоэдров пользуются стереографической проекцией (см. раздел 1.1). При этом, однако, изображают не сами грани, а их нормали, считая последние лучами, исходящими из начала координат (так называемая *гномостереографическая* проекция граней). Точку пересечения нормали со сферой проекции соединяют с южным полюсом, если эта точка находится в северном полушарии, и с северным — если точка пересечения оказывается в южном полушарии. В первом случае точку, полученную на плоскости проекции, обозначают кружочком («верхняя» грань), во втором случае — крестиком («нижняя» грань). Грань, которая перпендикулярна плоскости проекции (т. е. ее нормаль лежит в этой плоскости), изображается кружочком на окружности проекции.

На рис. 1.6.3 в качестве примера показана проекция кристалла карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, симметрия которого описывается точечной группой $\bar{4}2m$. Этот многогранник представляет собой комбинацию двух систем эквивалентных граней, т. е. двух изоэдров. На проекции граням, относящимся к одному изоэдру, соответствуют одинаковые номера. Кратность обоих изоэдров, т. е. число входящих в них граней, в данном случае равно 4.

¹ Часто для обозначения этого понятия употребляют термин «простая форма».

Примеры проекций более сложных многогранников (кристаллов кварца и NaClO_3) приведены на рис. 1.7.10 и 1.7.19. Здесь стоит обратить внимание на то, что если нормали к нижней и верхней граням лежат в одной вертикальной плоскости и при этом имеют равный наклон по отношению к экваториальной плоскости, то они проектируются в одну точку, находящуюся внутри круга проекции, и изображаются как крестик в кружочке; рядом ставятся номера этих граней, разделенные черточкой; эти номера одинаковы, если грани относятся к одному изоэдру, и различны, если они принадлежат разным изоэдрам.

Проекции, подобные изображенному на рис. 1.7.10 и 1.7.19, обычно строят приближенно, так, чтобы лишь качественно охарактеризовать вид многогранника (огранку кристалла). При этом наклон граней определяют «на глазок», следя за тем, например, чтобы изображения нормалей, более близких к вертикали, располагались ближе к центру круга, и т. п.

Но можно построить точную проекцию многогранника. Для этого положение грани (вернее нормали к ней) характеризуют с помощью сферических координат φ и ρ , описывающих положение точки пересечения нормали со сферой (рис. 1.6.4). При изучении огранки кристаллов эти координаты непосредственно измеряют на

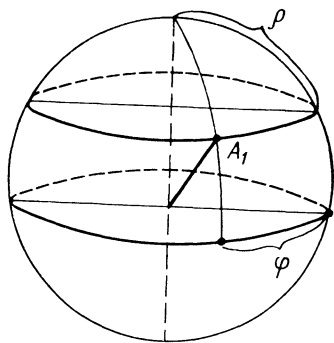


Рис. 1.6.4. Сферические координаты φ и ρ нормали OA_1

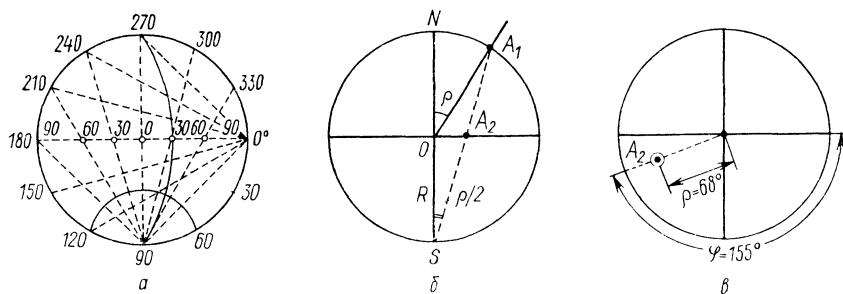


Рис 1.6.5 Сетка Вульфа:

a — общий вид, b — вспомогательный чертеж, поясняющий способ построения сетки (вид сбоку), c — проекция грани, для которой $\varphi=155^\circ$, $\rho=68^\circ$

приборе, который называется гониометром. Для нанесения точек на проекцию пользуются сеткой Вульфа (рис. 1.6.5, a), накладывая кальку на стандартный шаблон с изображением этой сетки. Здесь имеются две шкалы — на окружности и на диаметре (на рисунке цена деления равна 30° , кристаллографы обычно исполь-

зуют сетки радиусом 10 см с ценой деления, равной 2°). Окружность разделена на равные части — по этой шкале отсчитывают угол ϕ . По шкале, нанесенной на диаметре, отсчитывают угол ρ ; тут длина делений определяется соотношением $OA_2 = R \operatorname{tg} \rho/2$, как это видно из рис. 1.6.5, б. На рис. 1.6.5, в для ясности показана гномостереографическая проекция грани с некоторыми конкретными значениями сферических координат.

Более детальное описание сетки Вульфа и разнообразные примеры решаемых с ее помощью задач можно найти в учебнике по кристаллографии Г. М. Попова и И. И. Шафрановского или в аналогичном учебнике М. П. Шаскольской (см. список рекомендуемой литературы).

В заключение сопоставим понятие изоэдра с понятием изогона. Прямоугольный параллелепипед, приведенный выше в качестве примера изогона, не является изоэдром — он представляет собой комбинацию трех пинакоидов. Напротив, такие изоэдры, как тригональная дипирамида или ромбоэдр, — не изогоны. Их вершины, лежащие на оси 3, отличаются от прочих вершин. Вместе с тем, разумеется, многогранник может быть одновременно и изогоном и изоэдром, но среди замкнутых многогранников имеются лишь 7 таких случаев: так называемый ромбический тетраэдр (грани — равнобедренные треугольники, см. рис. 1.7.5), тетрагональный и правильный тетраэдры, октаэдр, куб, правильный додекаэдр и икосаэдр (см. рис. 1.4.5).

1.7. ТИПЫ ИЗОЭДРОВ

В этом разделе мы дадим общий обзор всевозможных изоэдров. Их удобно подразделить на следующие шесть типов.

1. Пирамиды. Возьмем одну из групп семейства вращающегося конуса и зададим грань в произвольной ориентации относительно оси n . Размножим эту грань действием оси. В итоге получим изоэдр, представляющий собой пирамиду с n гранями. На рис. 1.7.1

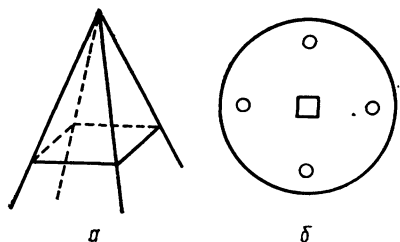


Рис. 1.7.1. Тетрагональная пирамида:
а — общий вид изоэдра, б — проекция

изображены в качестве примера четырехгранная (тетрагональная) пирамида и ее гномостереографическая проекция. Названия n -гранных пирамид таковы:

точечная группа 1	моноэдр
» » 2	диэдр (осевой)
» » 3	тригональная пирамида

точечная группа 4	тетрагональная пирамида
» » 5	пентагональная пирамида
» » 6	гексагональная пирамида
	и т. д.

Очевидно, что моноэдр, т. е. изоэдр, содержащий лишь одну грань, формально можно назвать моногональной пирамидой, а диэдр, представляющий собой пару пересекающихся граней, — дигональной пирамидой, но эти названия обычно не употребляются.

В группах семейства неподвижного конуса грань, заданная в произвольной ориентации, также порождает пирамиду, которая, однако, в этом случае имеет $2n$ граней. Так, для группы $4mm$ получим восьмигранную (дитетрагональную) пирамиду (рис. 1.7.2).

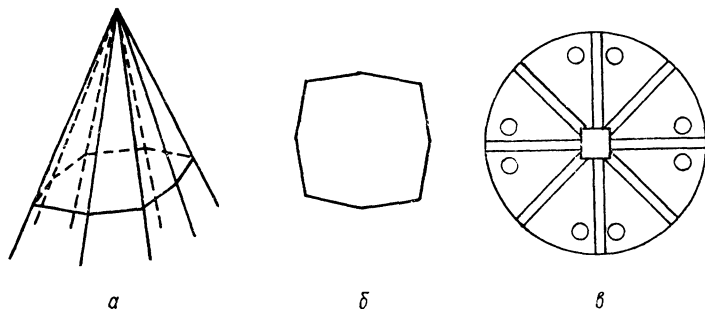


Рис. 1.7.2. Дитетрагональная пирамида:

a — общий вид изоэдра, *б* — дитетрагон, *в* — проекция изоэдра

В отличие от тетрагональной пирамиды, в которой сечение, перпендикулярное к оси n , представляет собой квадрат (правильный тетрагон), аналогичное сечение дитетрагональной пирамиды — это восьмиугольник, в котором углы равны через один (дитетрагон). Названия $2n$ -гранных пирамид:

точечная группа m	диэдр (плоскостной)
» » $2mm$	ромбическая пирамида
» » $3m$	дитригональная пирамида
» » $4mm$	дитетрагональная пирамида
» » $5m$	дипентагональная пирамида
» » $6mm$	дигексагональная пирамида
	и т. д.

Диэдру, грани которого связаны плоскостью m , и ромбической пирамиде соответствуют практически неупотребляемые формальные названия — димоногональная и дидигональная пирамиды. Название «ромбическая» обусловлено тем, что сечение изоэдра, перпендикулярное к оси 2, имеет форму ромба (рис. 1.7.3).

2. Призмы. Если в точечных группах тех же двух семейств — семейств вращающегося и неподвижного конусов — задать грани, параллельные поворотным осям симметрии, получим два ряда призм, названия которых аналогичны названиям соответствующих пирамид:

точечная группа 1		моноэдр (моногональная призма)
»	» 2	пинакоид (дигональная призма)
»	» 3	тригональная призма
»	» 4	тетрагональная призма
		и т. д.
»	» m	пинакоид (димонагональная призма)
»	» $2mm$	ромбическая (дидигональная) призма
»	» $3m$	дитригональная призма
»	» $4mm$	дитетрагональная призма
		и т. д.

Отсюда видно, что один и тот же изоэдр может фигурировать одновременно в разных рядах (это относится к простейшим изоэдрам с небольшим числом граней). Так, пинакоид, представляющий собой пару параллельных граней, является и дигональной и димонагональной призмой. Подобные примеры будут встречаться и далее.

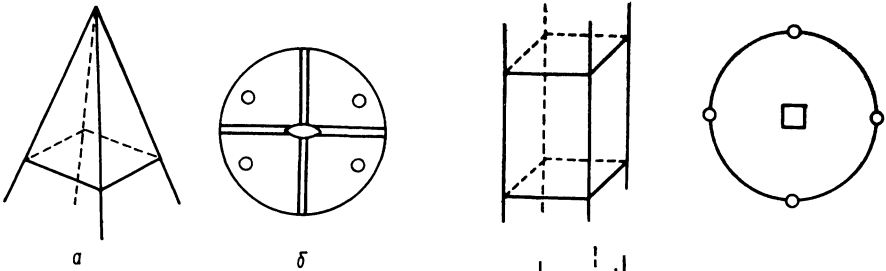


Рис. 1.7.3. Ромбическая пирамида: *a* — общий вид изоэдра, *б* — проекция

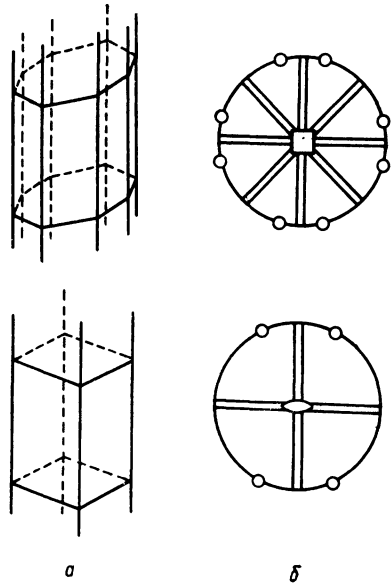


Рис. 1.7.4. Призмы.
a — общий вид тетрагональной, дитетрагональной и ромбической призм, *б* — их проекции

На рис. 1.7.4 изображены некоторые призмы и их проекции.
3. Трапецеэдры. Изоэдр, грани которого занимают произвольное положение по отношению к элементам симметрии одной из

групп семейства скрученного цилиндра, называется трапецеэдром. Названия конкретных трапецеэдров таковы:

точечная группа	2	диэдр (осевой)
»	»	222
»	»	32
»	»	422
»	»	52
»	»	622

и т. д.

На рис. 1.7.5 показаны примеры трапецеэдров.

Осевой диэдр можно считать и дигональной пирамидой и моногональным трапецеэдром, а ромбический тетраэдр с формальной точки зрения является дигональным трапецеэдром.

4. Дипирамиды (бипирамиды). Изоэдры этого типа изображены на рис. 1.7.6. Они возникают при размножении грани, заданной

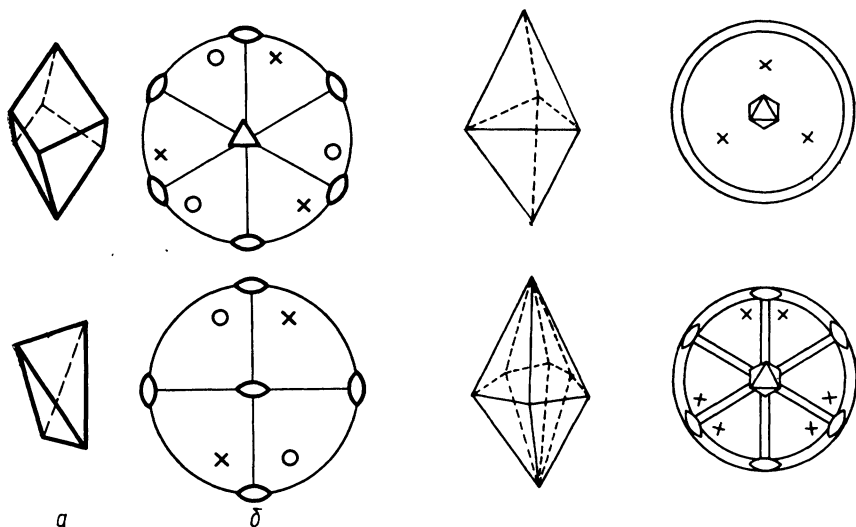
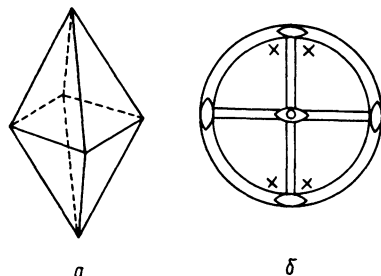


Рис. 1.7.5. Трапецеэдры:
а — общий вид тригонального трапецеэдра и ромбического тетраэдра, *б* — их проекции

Рис. 1.7.6. Дипирамиды:
а — общий вид тригональной, дитригональной и ромбической дипирамид, *б* — их проекции



в произвольной ориентации, элементами симметрии некоторых точечных групп из семейств вращающегося и неподвижного цилиндров. Дадим перечень этих групп и названия соответствующих дипирамид

точечная группа m		диздр (моногональная дипирамида)
»	» $2/m$	ромбическая призма (дигональная дипирамида)
»	» $3/m(\bar{6})$	тригональная дипирамида
»	» $4/m$	тетрагональная дипирамида и т. д.
»	» $mm2$	ромбическая призма (димогональная дипирамида)
»	» mmm	ромбическая (дидигональная) дипирамида
»	» $3/mm2(\bar{6}m2)$	дитригональная дипирамида
»	» $4/mmm$	дитетрагональная дипирамида и т. д.

5. Антипризмы. Прочие группы семейства вращающегося цилиндра порождают изоэдры иного типа, называемые антипризмами:

точечная группа $\bar{1}$	пинакоид (моногональная антипризма)
»	» $\bar{4}$ тетрагональный тетраэдр (дигональная антипризма)
»	» $\bar{3}$ ромбоэдр (тригональная антипризма)
»	» $\bar{8}$ тетрагональная антипризма
»	» $\bar{5}$ пентагональная антипризма и т. д.

Наиболее важные из этих антипризм изображены на рис. 1.7.7.

Среди групп низшей и средней категории нам осталось рассмотреть группы вида $\bar{n}m$, где n — нечетное, и группы вида $\bar{n}2m$, где $n=4l$, из семейства неподвижного цилиндра. Задавая грань в произвольном положении и размножая ее элементами симметрии, мы получим еще один ряд изоэдров, которые также являются антипризмами.

Точечная группа	Название антипризмы	Кристаллографическое название
$\bar{1}m(2/m)$	димогональная	ромбическая призма
$\bar{4}2m$	дидигональная	тетрагональный скаленоэдр
$\bar{3}m$	дитригональная	тригональный скаленоэдр
$\bar{8}2m$	дитетрагональная	—
$\bar{5}m$	дипентагональная	—
и т. д.	и т. д.	

Примеры таких антипризм показаны на рис. 1.7.8.

Антипризмы симметрии $\bar{4}2m$ и $\bar{3}m$ в кристаллографии обычно называют *скаленоэдрами*. Первый из них считается «тетрагональным», а второй — «тригональным», что обусловлено принадлежностью точечных групп $\bar{4}2m$ и $\bar{3}m$ к тетрагональной сингонии и тригональной подсингонии соответственно (см. раздел 3.6).

Теперь нужно обратиться к изоэдрам, порождаемым точечными группами высшей категории, но прежде введем некоторые дополнительные понятия и дадим комментарии к методике вывода всевозможных изоэдров.

Во всех рассмотренных группах мы задавали исходную грань в произвольной ориентации. Таким образом были получены изоэдры, которые являются общими для соответствующих точечных

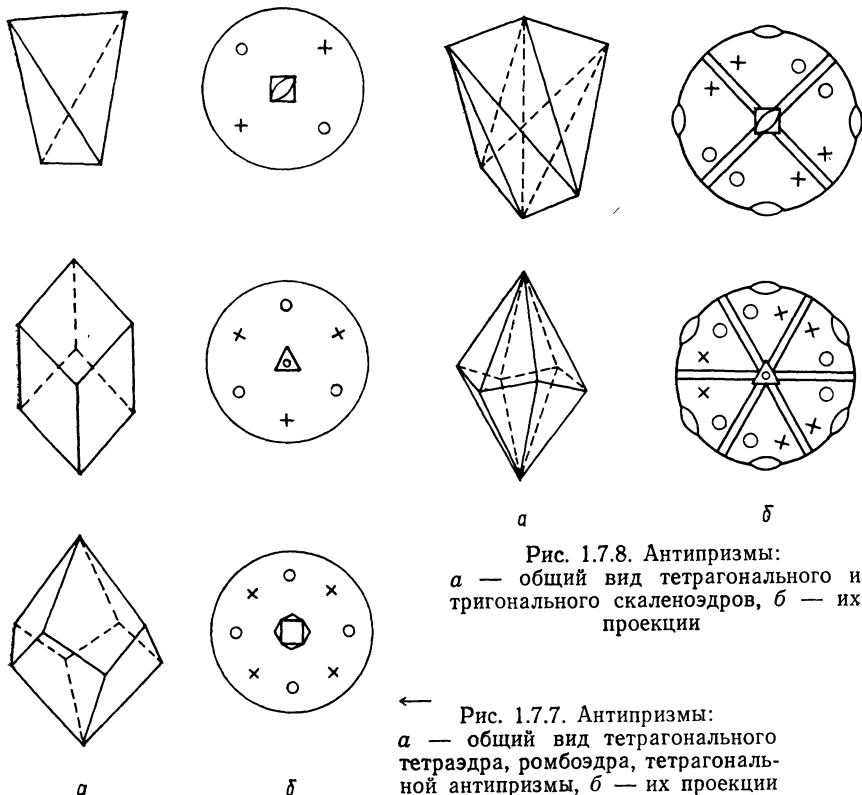


Рис. 1.7.8. Антипризмы:
a — общий вид тетрагонального и
 тригонального скаленоэдров, *б* — их
 проекции

← Рис. 1.7.7. Антипризмы:
a — общий вид тетрагонального
 тетраэдра, ромбоэдра, тетрагональ-
 ной антипризмы, *б* — их проекции

групп. Вместе с тем в каждой точечной группе (за исключением групп 1 и $\bar{1}$) возможны специальные положения исходной грани. Размножая грань, которая занимает специальное положение относительно элементов симметрии, мы получим изоэдр, который является *частным* для данной точечной группы.

Так, в группе 32 существуют следующие специальные положения граней (рис. 1.7.9): 1) перпендикулярно оси 3, 2) перпендикулярно оси 2, 3) параллельно оси 3, 4) перпендикулярно биссектрисе угла α между двумя осями 2, 5) перпендикулярно плоскости проходящей через ось 3 и ось 2, 6) перпендикулярно плоскости проходящей через ось 3 и биссектрису угла α . При этом возникают частные изоэдры (см. рис. 1.7.9). Как уже было сказано, от

щим изоэдром в данной группе является тригональный трапецоэдр. Кратность первого изоэдра равна 2, второго — 3, всех прочих — 6. На рис. 1.7.10 показано, как сочетаются некоторые из этих изоэдров в конкретном многограннике — кристалле кварца.

В приведенном примере примечательны два обстоятельства. Во-первых, кратность некоторых частных изоэдров равна кратности общего изоэдра (в отличие от того, что мы констатировали для орбит). Во-вторых, все частные изоэдры группы 32 являются общими для других точечных групп, все они фигурировали выше.

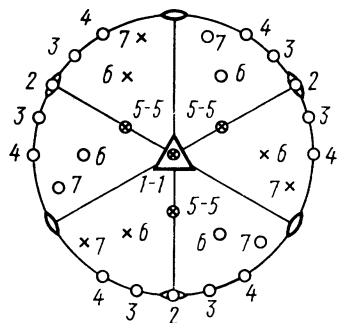


Рис. 1.7.9. Проекция изоэдров группы 32.

1 — пинакоид, 2 — тригональная призма, 3 — дитригональная призма, 4 — гексагональная призма, 5 — дитригональная пирамида, 6 — ромбоэдр, 7 — тригональный трапецоэдр

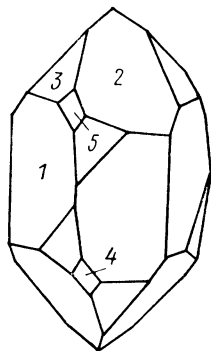


Рис. 1.7.10 Кристалл низкотемпературного кварца SiO_2 :

1 — гексагональная призма, 2 и 3 — ромбоэдры, 4 — тригональная дипирамида, 5 — тригональный трапецоэдр

Если для групп низшей и средней категории наряду с общими рассмотреть всевозможные частные случаи, то не обнаружится никаких новых изоэдров. Таким образом, мы действительно получили полный перечень изоэдров, которые могут встретиться в многогранниках, описываемых точечными группами низшей и средней категории.

6. Изоэдры высшей категории. Иная картина наблюдается в группах высшей категории. Здесь многообразие изоэдров отнюдь не исчерпывается набором общих изоэдров.

На рис. 1.7.11–1.7.15 изображены проекции частных и общих изоэдров, порождаемых группами, которые содержат по четыре оси 3. Для упрощения рисунков показан только один квадрант стереографической проекции, другие квадранты нетрудно дорисовать с учетом симметрии. В подрисуночных подписях даны названия изоэдров. Если исключить повторяющиеся случаи, получим

список, содержащий 15 изоэдров. Их удобно систематизировать следующим образом:

- 1) тетраэдр и изоэдры, являющиеся его производными (рис. 1.7.16),
- 2) октаэдр и изоэдры, являющиеся его производными (рис. 1.7.17),

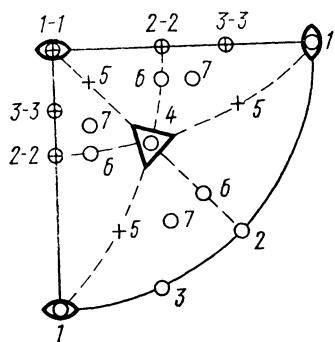


Рис. 1.7.11. Проекция изоэдров группы 23:
1 — куб, 2 — ромбододекаэдр, 3 — пентагондodeкаэдр, 4 — тетраэдр, 5 — тригонритетраэдр, 6 — тетрагонритетраэдр, 7 — пентагонритетраэдр

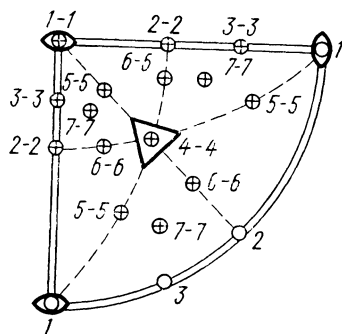


Рис. 1.7.12. Проекция изоэдров группы $m\bar{3}$:
1 — куб, 2 — ромбододекаэдр, 3 — пентагондodeкаэдр, 4 — октаэдр, 5 — тетрагонтриоктаэдр, 6 — тригонтриоктаэдр, 7 — дидодекаэдр

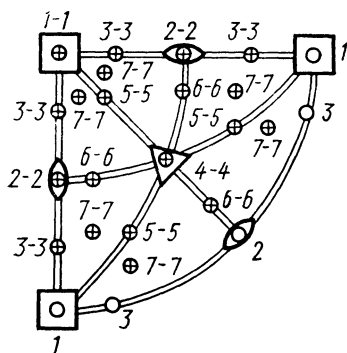


Рис. 1.7.13. Проекция изоэдров группы $4\bar{3}m$:
1 — куб, 2 — ромбододекаэдр, 3 — тетрагексаэдр, 4 — тетраэдр, 5 — тригонритетраэдр, 6 — тетрагонритетраэдр, 7 — гексатетраэдр

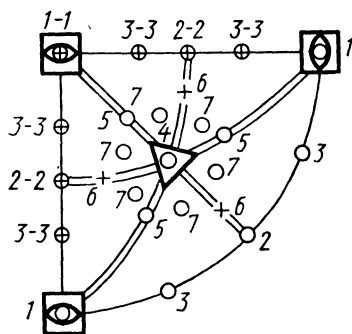


Рис. 1.7.14. Проекция изоэдров группы 432:
1 — куб, 2 — ромбододекаэдр, 3 — тетрагексаэдр, 4 — октаэдр, 5 — тетрагонтриоктаэдр, 6 — тригонтриоктаэдр, 7 — пентагонтриоктаэдр

- 3) куб (гексаэдр) и тетрагексаэдр (рис. 1.7.18),
- 4) пентагондodeкаэдр и дидодекаэдр (рис. 1.7.18),
- 5) ромбододекаэдр (рис. 1.7.18).

На рис. 1.7.19 изображен кристалл NaClO_3 , представляющий собой комбинацию четырех изоэдров высшей категории.

Особняком стоят изоэдры, имеющие симметрию 25 и $m\bar{5}$. Для вывода таких изоэдров нужно рассмотреть возможные положения нормалей к граням; при этом достаточно иметь в виду лишь одну

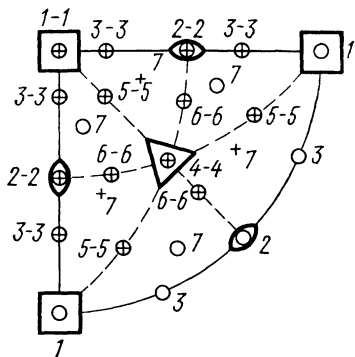


Рис. 1.7.15. Проекция изоэдров группы $m\bar{3}m$:

1 — куб, 2 — ромбододекаэдр, 3 — тетрагексаэдр, 4 — октаэдр, 5 — тетрагонтриоктаэдр, 6 — тригонтриоктаэдр, 7 — гексаоктаэдр

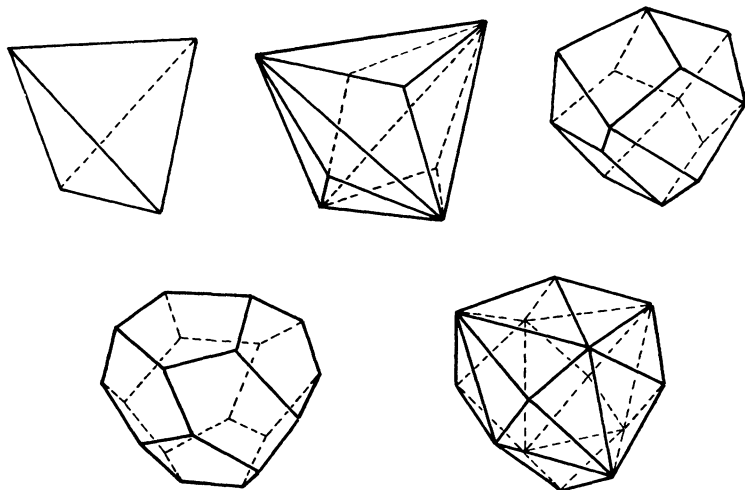


Рис 1.7.16. Изоэдры, выводимые из тетраэдра: тетраэдр, тригонтетраэдр, тетрагонтритетраэдр, пентагонтритетраэдр, гексатетраэдр

из симметрически эквивалентных нормалей. Результат вывода представлен в табл. 3, которую иллюстрирует рис. 1.7.20. Наиболее важные из перечисленных изоэдров — правильный додекаэдр и икосаэдр (см. рис. 1.4.5, б) — уже упоминались в разделе 1.4.

Подводя итоги, обратимся к еще более общей классификации всех названных выше изоэдров. Они делятся на: 1) изоэдры нижней категории (нет осей высшего порядка), 2) изоэдры средней

Изоэдры в точечных группах 25 и $m\bar{5}$

Положение нормали к грани на стереографической проекции (рис. 1.7.20)	Название изоэдра	Число граней
Точка A	додекаэдр	12
Точка B	икосаэдр	20
Точка C	ромботриконтаэдр	30
Дуга AB	тетрагонпентадодекаэдр (тетрагонтрикосаэдр)	60
Дуга AC	тригонпентадодекаэдр	60
Дуга BC	тригонтрикосаэдр	60
Общее положение а) в группе 25	пентагонтрикосаэдр (пентагонпентадодекаэдр)	60
б) в группе $m\bar{5}$	гексаикосаэдр (декадодекаэдр)	120

категории (одна ось высшего порядка), 3) изоэдры высшей категории, которые, в свою очередь, подразделяются на кубические (четыре оси 3) и икосаэдрические (шесть осей 5).

Имеется 7 изоэдров низшей категории: моноэдр, пинакоид, диэдр, ромбическая призма, ромбическая дипирамида, ромбический

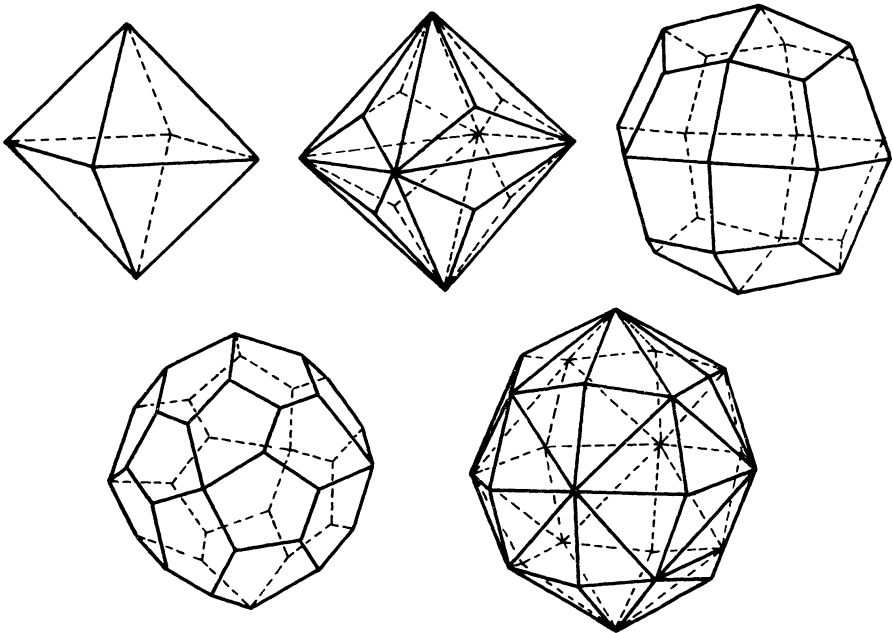


Рис. 1.7.17. Изоэдры, выводимые из октаэдра: октаэдр, тригонтриоктаэдр, тетрагонтриоктаэдр, пентагонтриоктаэдр, гексаоктаэдр

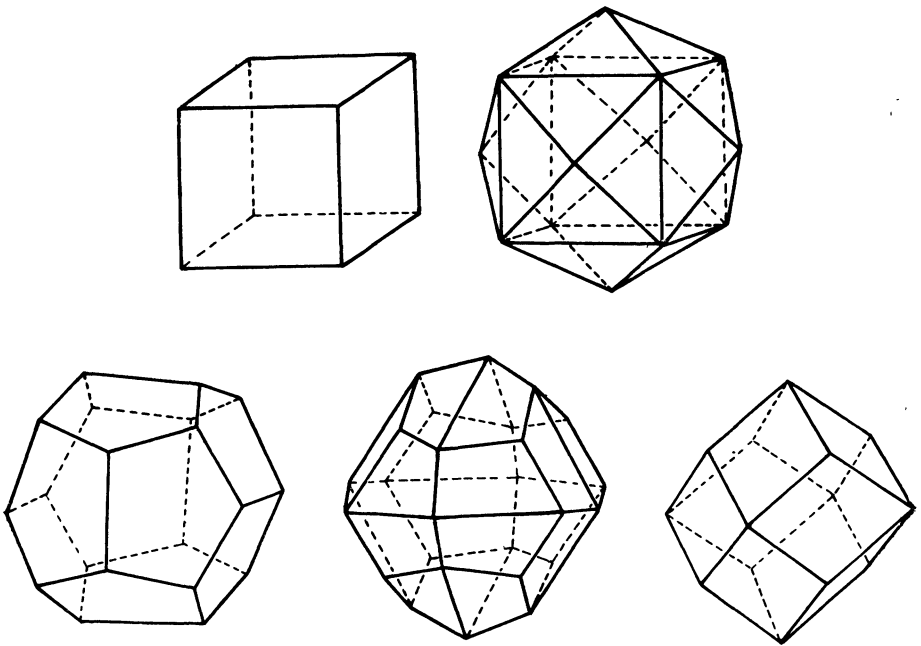


Рис. 1.7.18. куб (гексаэдр), тетрагексаэдр, пентагондодокаэдр, дидодокаэдр и ромбододокаэдр

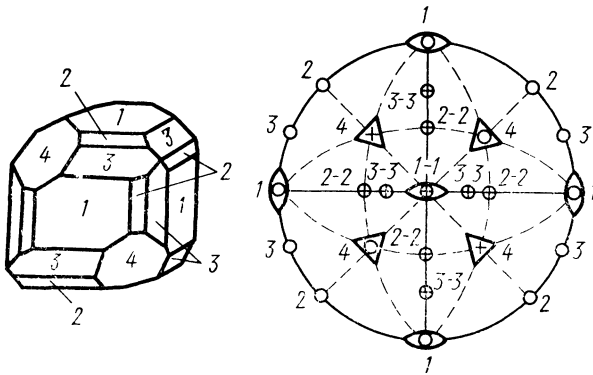


Рис. 1.7.19. Кристалл NaClO_3 :
1 — куб, 2 — ромбододокаэдр, 3 — пентагондодокаэдр, 4 — тетраэдр

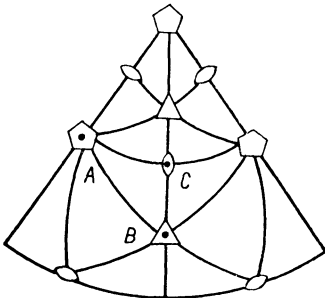


Рис. 1.7.20. К выводу изоэдров точечных групп 25 и $m\bar{5}$. Показана 1/5 стереографической проекции группы 25

тетраэдр. Из них два первых могут встречаться в многогранниках с точечными группами низшей и средней категории, остальные — только в группах низшей категории. Изоэдров средней категории бесчисленное множество, и все они специфичны для групп средней категории. Аналогичная избирательность наблюдается для кубических изоэдров, которые встречаются лишь в группах 23 , 432 , $m\bar{3}$, $\bar{4}3m$, $m\bar{3}m$, и для икосаэдрических изоэдров, которые существуют лишь в группах 25 и $m\bar{5}$.

1.8. ЕДИНИЧНЫЕ И ПОЛЯРНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ. ПОЛЯРНОСТЬ И ХИРАЛЬНОСТЬ МОЛЕКУЛ

Выше мы рассмотрели системы эквивалентных точек (орбиты) и эквивалентных граней многогранников (изоэдры). Аналогично можно рассмотреть системы симметрически связанных, а следовательно, вполне эквивалентных прямых. Особое значение имеют прямые, проходящие через начало координат и называемые направлениями; здесь подразумевается, что начало координат выбрано в точке, кратность которой равна 1.

Как и системы эквивалентных точек, системы эквивалентных направлений характеризуются определенной кратностью и могут быть частными и общими. Частное направление совпадает с направлением какой-либо оси симметрии ($n > 1$) или лежит в плоскости симметрии. Например, в молекуле $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$ (см. рис. 1.3.4, а) направления осей 2, вдоль которых проходят связи $\text{Sb}-\text{C}$ и которые связаны осью 3, составляют частную трехкратную систему эквивалентных направлений.

Если некоторое направление представляет собой систему с кратностью 1, т. е. не размножается симметрическими операциями, то оно называется *единичным*. Такова, например, прямая, по которой проходит ось 3 в молекуле $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$.

В точечных группах высшей категории единичных направлений нет. Во всякой группе средней категории имеется одно и только одно единичное направление, совпадающее с осью высшего порядка.

В точечных группах низшей категории единичных направлений три или бесчисленное множество. Так, в группах mmm , 222 и $mm2$ единичными являются три взаимно перпендикулярных направления, совпадающих с осями 2 или $\bar{2}$ (т. е. с нормальными к плоскостям симметрии). В группах $2/m$, 2 и m единичные направления — это направления осей 2 или $\bar{2}$ и все направления, лежащие в плоскости, перпендикулярной этим осям. Наконец, в группах 1 и $\bar{1}$ все направления единичные.

Если два конца данного направления (т. е. два луча, исходящие из начала координат и составляющие одно направление) не преобразуются друг в друга под действием какого-либо из имеющихся элементов симметрии, направление называется *полярным*.

Очевидно, что в группах, содержащих центр инверсии, полярных направлений нет. Во всех остальных группах имеется бесчисленное множество полярных направлений. При отсутствии центра инверсии данное направление является полярным, если перпендикулярно к нему не проходят плоскость симметрии или ось 2. При описании свойств молекул и кристаллов часто бывает важно выделить единичные и притом полярные направления. Такие направления имеются во всех группах семейств вращающегося и неподвижного конуса, где они совпадают с направлением оси n (в группе m это любое направление, лежащее в плоскости m). В других точечных группах полярных единичных направлений нет.

Завершая обсуждение геометрического аспекта точечных групп, обратимся к двум важнейшим свойствам молекул, которые позволяют продемонстрировать эффективность аппарата симметрии. Речь пойдет о полярности и хиральности молекул. Полярными называются молекулы, обладающие ненулевым дипольным моментом. На уровне точечной или точно-штриховой модели молекулы, в которой каждому атому приписывают эффективный заряд q_i , локализованный на i -том ядре, дипольный момент определяется выражением $\mu = \sum_i q_i \mathbf{r}_i$, где \mathbf{r}_i — радиус-векторы атомов (ядер) в какой-либо системе координат¹, или адекватным выражением

$$\mu = l \sum_i q_i^+ - l \sum_i q_i^-,$$

в которое входят сумма положительных (или отрицательных) зарядов и так называемое плечо диполя $l = \mathbf{r}^+ - \mathbf{r}^-$, где \mathbf{r}^+ и \mathbf{r}^- — векторы, определяющие положение «центров тяжести» положительных и отрицательных зарядов ($\mathbf{r}^+ = \sum_i q_i^+ \mathbf{r}_i$; $\mathbf{r}^- = \sum_i q_i^- \mathbf{r}_i$). Для r , ρ -модели (см. Введение) нетрудно получить:

$$\mu = \sum_i Z_i \mathbf{r}_i + \int \rho \mathbf{r} dv,$$

где Z_i — заряды ядер, ρ — распределение электронной плотности.

Очевидно, что при любом из этих двух определений дипольного момента вектор μ должен совпадать с единичным полярным направлением (это легко доказать, например, от противного). Следовательно, полярными могут быть только молекулы с симметрией C_n или C_{nv} .

Таким образом, точечная группа показывает, может ли данная молекула обладать дипольным моментом, и если да, то обычно известно и направление вектора μ (иногда остается неопределенным лишь его знак). Исключением являются группы C_s и C_1 . Молеку-

¹ Нетрудно доказать, что для электронейтральной системы ($\sum_i q_i = 0$) величина μ при сдвиге начала координат не меняется.

лы с такой симметрией могут быть полярными, но их симметрия не фиксирует направления дипольного момента — в случае группы C_s вектор μ может совпадать с любым направлением, лежащим в плоскости симметрии, группа C_1 не накладывает вообще никаких ограничений на ориентацию этого вектора.

Здесь мы сталкиваемся с характерной ситуацией. Симметрия молекулы указывает на возможность существования дипольного момента и дает более или менее определенные сведения о его направлении. Во многих случаях она позволяет дать отрицательный ответ на вопрос о полярности молекулы. Но вместе с тем симметрия сама по себе никогда не дает оснований утверждать, что молекула должна обладать сколько-нибудь значительным, экспериментально фиксируемым дипольным моментом. Количественные характеристики вектора μ зависят от природы молекулы, от ее состава и строения. С аналогичным соотношением между симметрией молекулы (или кристалла) и свойствами нередко приходится встречаться и в других случаях.

Хиральностью принято называть способность фигуры не совмещаться со своим зеркальным отображением. Фигуры, обладающие таким свойством, называются *хиральными*, а не обладающие им — *ахиральными*. Эти термины происходят от греческого слова «*χειρ*», что значит «рука»; действительно, человеческая рука — очень наглядный пример хиральности.

Две фигуры, которые можно совместить с помощью поворотов и поступательных перемещений в пространстве, называются *тождественно равными*. Если такое совмещение осуществимо только после отражения одной из фигур в плоскости (или инверсии в точке), то фигуры называются *зеркально равными* (или *энантиомерными*). Хиральные фигуры существуют в виде двух зеркально равных форм — *энантиомеров*; если один из энантиомеров назвать «правым», то второй будет «левым». В случае ахиральных фигур нет различия между зеркальным и тождественным равенством. Рис. 1.8.1 иллюстрирует данные определения.

Хиральность или ахиральность непериодической фигуры непосредственно связана с ее точечной группой симметрии¹. Если группа содержит какую-либо инверсионную ось (в том числе центр инверсии $\bar{1}$ или плоскость симметрии m), фигура ахиральна. В противном случае она обладает хиральностью. Так, хиральность тригонального трапецеэдра (рис. 1.8.1, *a* и *b*) обусловлена тем, что в точечной группе 32 отсутствуют инверсионные оси, а ромбоэдр (рис. 1.8.1, *б*) ахирален, так как точечная группа $\bar{3}m$ содержит ось $\bar{3}$ (а также центр инверсии и плоскости симметрии).

В качестве примеров хиральных молекул укажем молекулы бензофенантрена (см. рис. 1.3.2) и $Sb(C_6H_5)_3Cl_2$ (см. рис. 1.3.4, *a*), молекулу дифенила в газовой фазе (см. рис. 1.3.4, *б*). Ахиральны, например, молекулы ферроцена, $SbCl_5$, метана (см. рис. 1.1.2).

¹ О хиральности периодических фигур сказано ниже (раздел 5.1).

Свойство хиральности (или его отсутствие) — важная характеристика молекул. Это свойство в значительной мере определяет структуру молекулярных кристаллов (раздел 7.2). Соединения, молекулы которых хиральны, в жидком состоянии и в растворе обладают *оптической активностью*. Это явление заключается в том,

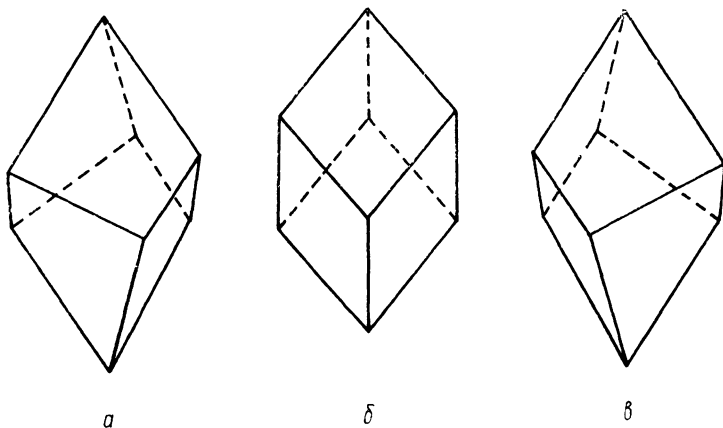


Рис. 1.8.1. Хиральные и ахиральные фигуры:
a — левый тригональный трапецоэдр, *б* — ромбоэдр — пример ахиральной фигуры, *в* — правый тригональный трапецоэдр

что при прохождении монохроматического плоскополяризованного света через исследуемый образец плоскость поляризации поворачивается на угол α , пропорциональный толщине препарата. Подробнее об оптической активности сказано в разделе 4.3.

ТОЧЕЧНЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ (алгебраический аспект)

2.1. СИММЕТРИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ И ГРУППЫ СИММЕТРИИ

Геометрическое преобразование, при котором конечная или бесконечная фигура преобразуется сама в себя, называется *симметрическим преобразованием*, или *симметрической операцией*. Положение и ориентация фигуры до и после выполнения такой операции не отличимы друг от друга, т. е. речь идет об *инвариантном* преобразовании. При этом любая точка фигуры перемещается по одному и тому же закону, иными словами, на все точки фигуры действует один и тот же оператор, который не зависит от координат точки. В итоге каждая точка совмещается с эквивалентной точкой, а равные части фигуры совмещаются друг с другом.

Под фигурой здесь понимается любая комбинация точек, прямых и кривых (или их отрезков), плоскостей или искривленных поверхностей (или их участков); это может быть конечное тело или совокупность тел, расположенных как угодно относительно друг друга, в том числе проникающих друг в друга. В дальнейшем мы будем рассматривать главным образом трехмерные фигуры.

Фигура может быть конечной или бесконечной. Кроме того, фигуры можно подразделить на такие, которые имеют по крайней мере одну особенную, неповторяющуюся точку¹, и такие, которые подобных неповторяющихся точек не содержат. Нетрудно показать, что если фигура не имеет ни одной неповторяющейся точки, то она обладает периодичностью. Таким образом, фигуры делятся на периодические и непериодические.

К первому типу относятся все конечные фигуры и некоторые бесконечные (например, угол). Фигурой этого типа является всякая молекула² вне зависимости от способа моделирования. Действительно, молекулу можно представить в виде совокупности точек, положение которых соответствует среднему во времени положению атомных ядер, или в виде бесконечного распределения электронной плотности, или иным способом, но всегда в такой модели найдется хотя бы одна особенная точка (например, центр масс). Периодические фигуры, разумеется, бесконечны. В виде такой фигуры

¹ При выполнении симметрической операции особенная точка преобразуется сама в себя.

² Исключая полимерные молекулы в кристаллах, которые можно считать практически бесконечными и периодическими.

с периодичностью по всем трем измерениям мы представляем себе модель идеальной кристаллической структуры.

Совокупность симметрических операций, которые допустимы для данной фигуры, называется ее *группой симметрии*.

Операции симметрии подразделяются на *закрытые* и *открытые*. Открытые симметрические преобразования (в отличие от закрытых) представляют собой поступательное перемещение в пространстве или содержат такое перемещение. Примером закрытой операции симметрии являются поворот правильной треугольной пирамиды вокруг ее высоты на угол 120° или зеркальное отражение этой пирамиды в плоскости, проходящей через ее высоту и ребро. Пример открытой операции — сдвиг синусоиды на величину ее периода вдоль оси абсцисс.

Открытые симметрические операции присущи только периодическим фигурам. Поэтому группа симметрии непериодической фигуры (обязательно имеющей хоть одну особенную точку) содержит лишь закрытые операции; такая группа называется *точечной*¹.

Группа симметрии периодической фигуры всегда включает в себя какие-то открытые операции, но может, кроме того, содержать и закрытые. Группы, которые описывают симметрию фигур, периодичных в трех измерениях, наряду с точечными группами представляют для нас особый интерес; они называются *пространственными* (или *федоровскими*). Более широко многообразие групп симметрии будет охарактеризовано в главе 6.

2.2. ЗАКРЫТЫЕ ОПЕРАЦИИ СИММЕТРИИ

Закрытое симметрическое преобразование может представлять собой поворот или поворот с инверсией².

Поворот происходит вокруг некоторой прямой (ось поворота) на угол φ , величина которого подчиняется условию $\varphi = \frac{360^\circ}{n}$, где n — натуральное число. Естественно, симметрической операцией является и поворот на угол $k\varphi$, где k — целое число. Такой поворот можно рассматривать как k -тую степень поворота на угол φ (последний поворот выполняется k раз).

Так, группа симметрии молекулы бензола содержит, в частности, повороты на 60° , 120° , 180° , ... вокруг прямой, проходящей через центр шестичленного кольца перпендикулярно плоскости молекулы, и повороты на 180° вокруг шести осей, расположенных в плоскости молекулы.

В случае $n = 1$ угол $\varphi = 360^\circ$. Такой симметрический поворот возможен для любой фигуры вокруг любого направления. Эта операция называется *едиичной*.

¹ Точечные группы иногда называют также *классами симметрии*.

² Существует и другой подход, при котором вместо поворотов с инверсией рассматриваются повороты с отражением в плоскости (см раздел 2.4).

Операция, которая включает в себя одновременно поворот на угол $\varphi = \frac{360^\circ}{n}$ и инверсию в точке (см. рис. 1.1.1), лежащей на оси поворота, называется *поворотом с инверсией*. k -тая степень поворота с инверсией представляет собой просто поворот на угол $k\varphi$, если k — четное, и поворот на этот угол с инверсией, если k — нечетное. Последнее вытекает из того, что проведение инверсии четное число раз эквивалентно единичной операции, а нечетное число раз — однократной инверсии.

Поворот на 360° с инверсией ($n=1$), очевидно, представляет собой просто инверсию. Поворот на 180° с инверсией ($n=2$) эквивалентен отражению в плоскости, перпендикулярной оси поворота и проходящей через точку инверсии (см. рис. 1.1.3). Поскольку отражение в плоскости — более наглядная и более привычная операция, обычно вместо поворота на 180° с инверсией рассматривают именно ее.

Группа симметрии молекулы бензола содержит и повороты с инверсией. Прежде всего укажем на отражения в семи плоскостях (одна из них совпадает с плоскостью молекулы, остальные перпендикулярны ей). Здесь присутствуют также повороты с инверсией на 60° и 120° .

По международной символике поворот фигуры на угол φ по часовой стрелке обозначается n^1 (или просто n), причем $n = \frac{360^\circ}{\varphi}$.

Например, поворот на 120° запишется как 3^1 , поворот на 90° — 4^1 и т. п. Поворот на 360° (единичная операция), естественно, обозначается 1. Повороты в противоположную сторону (обратные операции) обозначаются в виде n^{-1} . Например, поворот на -120° обозначается 3^{-1} , на -90° — 4^{-1} и т. д. Степени поворотов записываются в виде n^k . Поскольку n -ная степень поворота на $360^\circ/n$ всегда есть полный оборот, различных степеней поворота (представляющих собой разные операции) может быть только n . Например, $6^1, 6^2, 6^3, 6^4, 6^5, 6^6=1$.

Один и тот же поворот можно обозначить разными способами. Операция 6^2 есть поворот на 120° , ее можно записать и как 3^1 ; вместе с тем она приводит к тому же результату, что и поворот на 240° в противоположную сторону, следовательно, эта операция может быть записана в виде 6^{-4} или 3^{-2} .

Для обозначения поворотов с инверсией в международной символике над символом поворота ставится черта. Практически, однако, оказывается более удобным¹ обозначать эти операции с помощью индекса i . Так, инверсия обозначается символом 1_i , поворот на 120° с инверсией — символом 3^1_i , поворот на 90° с инверси-

¹ Это диктуется полиграфическими требованиями, поскольку обычно приходится одновременно указывать и показатель степени операции, в том числе и единицу, что позволяет отличить поворот с инверсией от соответствующего элемента симметрии — инверсионной оси.

ей — символом 4^1_i и т. д. Поворот на 180° с инверсией чаще обозначают m^1 (а не 2^1_i), придавая этой операции смысл отражения в плоскости, перпендикулярной к оси поворота.

Обозначения степеней поворота с инверсией имеют вид n^{k_i} . Отметим, что между случаями четного и нечетного n имеется важное отличие. При n четном $n^{n_i} = n^n = 1$, и, следовательно, как и для поворотов без инверсии, существует n различных степеней поворота с инверсией (представляющих собой разные операции). При n нечетном $n^{n_i} = 1_i$, и лишь n^{2n_i} эквивалентно единичной операции; поэтому существует $2n$ различных степеней поворота с инверсией. Например, $4^1_i, 4^2_i, 4^3_i, 4^4_i = 1, 4^5_i = 4^1_i, 4^6_i = 4^2_i$ и т. д., в отличие от этого $3^1_i, 3^2_i, 3^3_i = 1_i, 3^4_i, 3^5_i, 3^6_i = 1, 3^7_i = 3^1_i$ и т. д. Отрицательные показатели степеней по-прежнему имеют смысл изменения направления поворота, например $4^{-1_i} = 4^3_i, 3^{-1_i} = 3^5_i$.

Очевидно, что если группа симметрии содержит n^1 и 1_i , то она содержит и n^1_i . Однако обратное утверждение справедливо только для нечетного n , т. е. если группа симметрии содержит n^1_i , то при нечетном n она содержит и n^1 и 1_i , а при четном может содержать, а может и не содержать эти операции. В качестве примеров укажем молекулу ферроцена (см. рис. 1.1.2, а), группа симметрии которой содержит $5^1_i, 5^1$ и 1_i , молекулу метана (см. рис. 1.1.2, б), группа симметрии которой содержит 4^1_i , но не содержит 4^1 и 1_i , и октаэдрический ион $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, для которого $4^1_i, 4^1$ и 1_i являются допустимыми симметрическими операциями.

Действие над фигурой можно заменить действием над осями координат. В этом случае симметрическая операция определяется как преобразование прямоугольной системы координат, при котором положение фигуры относительно системы координат не меняется.

Операции симметрии часто удобно описывать с помощью матриц. Если симметрическая операция рассматривается как преобразование системы координат, то для характеристики закрытой операции достаточно задать углы между новыми осями координат X', Y', Z' и старыми осями X, Y, Z . Всего таких углов девять. Обычно используют их косинусы, обозначаемые следующим образом: $\cos(X', X) = C_{11}, \cos(Y', Z) = C_{23}$ и т. д. Из этих косинусов строится матрица симметрической операции:

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} \end{pmatrix}.$$

Условимся в дальнейшем пользоваться правой связкой осей координат, в которой оси расположены так, как на рис. 2.2 1. Поскольку положительным направлением поворота фигуры мы считаем вращение по часовой стрелке, положительным направлением поворота системы координат будем считать вращение против часовой стрелки. Тогда, например, матрица поворота 3^1 на 120° вокруг оси Z (рис. 2.2.1) имеет вид

$$\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

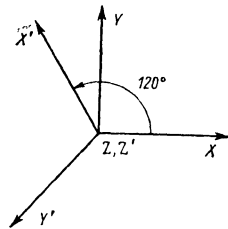


Рис. 2.2.1. К выводу матрицы поворота 3^1 вокруг оси Z (оси Z и Z' направлены вверх перпендикулярно плоскости чертежа)

Матрица поворота на 180° вокруг той же оси выглядит следующим образом:

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Ниже дана краткая математическая справка, которая содержит основные сведения о матрицах и их умножении.

Матрицей называется всякая прямоугольная (в частности, квадратная) таблица чисел, состоящая из некоторого количества строк и столбцов. Обычно такую таблицу заключают в круглые скобки и обозначают заглавной буквой (например, A). Элемент матрицы, расположенный в i -той строке и j -том столбце, обозначается маленькой буквой с индексами ij (например, a_{ij}).

Пусть имеются две матрицы: A с элементами a_{ij} и B с элементами b_{ij} . Матрица A содержит m строк и n столбцов, а матрица B — p строк и q столбцов. Если $m=q$, существует произведение этих двух матриц, которое, в свою очередь, является матрицей, содержащей p строк и n столбцов, т. е. $C=B \cdot A$, где C — матрица с элементами c_{ij} . Элементы матрицы-произведения находятся

по формуле $c_{ij} = \sum_{k=1}^m b_{ik}a_{kj}$. Это значит, что для вычисления элемента c_{ij} нуж-

но элементы i -той строки матрицы B умножить на соответствующие элементы j -того столбца матрицы A и полученные произведения сложить.

Квадратные матрицы, все элементы которых с $i \neq j$ (недиагональные элементы) равны нулю, называются *диагональными*. Произведение двух таких матриц можно получить проще. Для этого достаточно перемножить соответствующие диагональные элементы. Матрица-произведение также получается диагональной. Диагональная матрица E называется *единичной*, если все ее диагональные элементы a_{ii} равны единице.

Вообще говоря, $AB \neq BA$, но в частном случае может оказаться, что $AB=BA$; тогда матрицы A и B называются *коммутирующими*.

Всякий вектор можно записать в виде матрицы, элементами которой будут компоненты вектора. Такая матрица состоит из одного столбца (матрица-столбец). Например, вектор g с компонентами x, y, z записывается в виде $\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$. Этот

вектор можно умножить на всякую матрицу, содержащую три столбца, в частности матрицу симметрической операции.

Матрица A^{-1} называется *обратной* по отношению к матрице A , если $A^{-1}A=AA^{-1}=E$, где E — единичная матрица. Элементы обратной матрицы a_{ik}^{-1} определяются равенством $a_{ik}^{-1} = (-1)^{i+k} \Delta_{ki} / \det A$, где $\det A$ — определитель матрицы, т. е. определитель, имеющий те же элементы, что и матрица A , Δ_{ki} — минор элемента a_{ki} , т. е. определитель, который получается при вычеркивании k -той строки и i -того столбца.

Матрица A' называется *транспонированной* по отношению к матрице A , если ее элементы a'_{ij} определяются равенством $a'_{ij} = a_{ji}$.

Матрица A^+ называется *сопряженной* по отношению к матрице A , если ее элементы a_{ij}^+ определяются равенством $a_{ij}^+ = a_{ji}^*$, где a_{ji}^* — числа, комплексно-сопряженные с числами a_{ji} . Для матриц с вещественными элементами понятия транспонированной и сопряженной матриц совпадают.

Матрица A называется *унитарной* (или *ортогональной* в вещественном пространстве), если $A^+A = AA^+ = E$, т. е. если $A^+ = A^{-1}$. Можно показать, что определитель вещественной унитарной матрицы равен 1 или -1 . Умножение вектора на такую матрицу не меняет длины этого вектора. Матрицы симметрических преобразований всегда унитарны.

В результате операции симметрии точка фигуры с радиус-вектором $\mathbf{r}(x, y, z)$ преобразуется в другую точку фигуры с радиус-вектором $\mathbf{r}'(x', y', z')$. Математически это равносильно умножению на матрицу соответствующего симметрического преобразования; при таком умножении получается радиус-вектор \mathbf{r}' :

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}.$$

Например, при повороте Z^1 на 120° вокруг оси Z точка с координатами x, y, z преобразуется в точку с координатами x', y', z' :

$$\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x/2 + y\sqrt{3}/2 \\ -x\sqrt{3}/2 - y/2 \\ z \end{pmatrix}.$$

Полученный вектор-столбец содержит в себе координаты новой точки в старой системе (они же — координаты исходной точки в новой системе).

Дадим еще один пример применения матриц. Рассмотрим результат, к которому приводит перемножение матриц, соответствующих инверсии I_1 и повороту Z вокруг оси Z :

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

поворот Z

инверсия

Нетрудно убедиться, что полученная матрица представляет собой отражение в плоскости, перпендикулярной оси Z . Таким образом, проведенное умножение матриц служит доказательством уже приводившегося утверждения, что $\bar{2} = m$.

2.3. УМНОЖЕНИЕ ЗАКРЫТЫХ СИММЕТРИЧЕСКИХ ОПЕРАЦИЙ

Последовательное выполнение двух симметрических операций всегда можно заменить некоторой третьей симметрической операцией. Так, если операция s_1 переводит точку P в точку P' , а операция s_2 — точку P' в точку P'' , то операция s_3 непосредственно переводит точку P в точку P'' . Операцию s_3 называют *произведе-*

нием операций s_1 и s_2 : $s_3 = s_2 s_1$ (последовательно выполняемые операции в произведениях принято записывать справа налево). Действительно, перемножив матрицы, соответствующие операциям s_1 и s_2 , мы получим матрицу, которая описывает операцию s_3 .

Вообще говоря, безразлично, в каком порядке производятся симметрические операции. Однако в некоторых случаях результат умножения не зависит от порядка проведения операций, и тогда операции называются *коммутирующими*; соответствующие матрицы также коммутируют.

Примером коммутирующих операций могут служить два поворота 2 вокруг взаимно перпендикулярных осей. На рис. 2.3.1, *a*

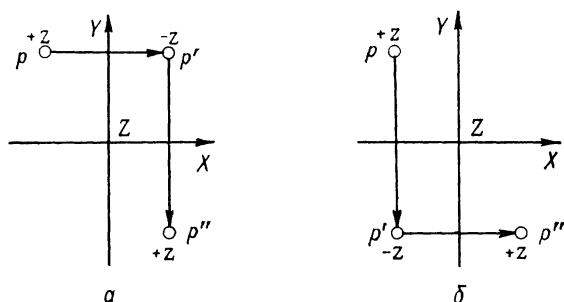


Рис. 2.3.1. Повороты $2(X)$ и $2(Y)$ коммутируют.

a — сначала выполняется поворот $2(Y)$, затем $-2(X)$; *b* — обратный порядок операций. Ось Z здесь и на последующих рисунках такого типа направлена на наблюдателя перпендикулярно плоскости чертежа. Рядом с точками P , P' и P'' указаны их координаты по оси Z

точка P переводится в точку P' поворотом 2 вокруг оси Y ; этот поворот обозначим $2(Y)$. Затем точка P' переводится поворотом 2 вокруг оси X в точку P'' — операция $2(X)$. Однако точку P можно перевести в точку P'' непосредственно поворотом $2(Z)$. Это записывается в виде произведения: $2(X) \cdot 2(Y) = 2(Z)$. На рис. 2.3.1, *b* имеем обратный порядок симметрических операций, который, однако, приводит к тому же результату. Таким образом, $2(X) \cdot 2(Y) = 2(Y) \cdot 2(X) = 2(Z)$, т. е. операции коммутируют. В матричном виде последнее равенство записывается следующим образом:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Пример некоммутирующих операций — повороты 2 и 3 вокруг взаимно перпендикулярных направлений. Умножение операций на рис. 2.3.2, *a* выражается равенством $2(X) \cdot 3(Z) = 2(M_1 N_1)$, где $2(M_1 N_1)$ — поворот вокруг прямой $M_1 N_1$, расположенной в плоскости XY и образующей угол 60° с осью X . Изменение порядка

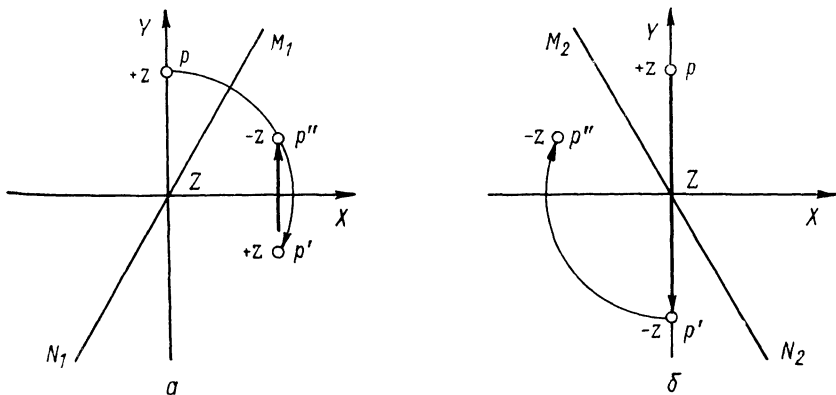


Рис. 2.3.2. Повороты $2(X)$ и $3(Z)$ не коммутируют:

a — сначала выполняется поворот $3(Z)$, затем — $2(X)$; $б$ — обратный порядок операций

операций (рис. 2.3.2, б) приводит к иному результату: $3(Z) \cdot 2(X) = = 2(M_2N_2)$, где прямая M_2N_2 образует с осью X угол 120° . В матричной форме те же соотношения имеют вид

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Умножение некоторых симметрических операций приводит к тождественному преобразованию 1 . В этом случае исходная точка после двух операций симметрии остается на своем месте. Таковы, например, операции 3^1 и 3^{-1} ($3^1 \cdot 3^{-1} = 1$), 3_i^1 и 3_i^{-1} ($3_i^1 \cdot 3_i^{-1} = 1$) и другие. Эти операции носят название *взаимно обратных*. Возможен и такой случай, когда операция симметрии обратна самой себе. Например, $2(X) \cdot 2(X) = 1$.

В общем случае результат умножения двух операций симметрии определяется следующей теоремой.

Теорема. Пусть s_1 — поворот (или поворот с инверсией) на угол φ_1 , s_2 — на угол φ_2 , s_3 — на угол φ_3 и оси поворотов s_1 и s_2 образуют угол θ_3 , поворотов s_1 и s_3 — угол θ_2 , поворотов s_2 и s_3 — угол θ_1 . Тогда произведение операций s_1 и s_2 — операция s_3 — должно удовлетворять следующим требованиям:

1) если s_1 и s_2 — повороты без инверсии или повороты с инверсией, то s_3 — поворот без инверсии; если же s_1 — поворот с

инверсией, а s_2 — без инверсии или наоборот, то s_3 — поворот с инверсией;

$$2) \cos \frac{\varphi_3}{2} = -\cos \frac{\varphi_1}{2} \cos \frac{\varphi_2}{2} + \sin \frac{\varphi_1}{2} \sin \frac{\varphi_2}{2} \cos \theta_3; \quad (1)$$

$$3) \frac{\sin \varphi_1/2}{\sin \theta_1} = \frac{\sin \varphi_2/2}{\sin \theta_2} = \frac{\sin \varphi_3/2}{\sin \theta_3}. \quad (2)$$

Доказать первую часть теоремы не представляет труда; формулы, фигурирующие во второй и третьей частях теоремы, доказываются в курсах сферической тригонометрии.

Важно отметить, что если операции s_1 и s_2 не коммутируют, приведенная теорема определяет операцию s_3 неоднозначно. Два решения, которые при этом получаются, соответствуют произведениям s_2s_1 и s_1s_2 .

Некоторые частные случаи умножения симметрических операций показаны на рис. 2.3.3 и 2.3.4. Утверждения, сформулированные в подрисуночных подписях, можно проверить с помощью об-

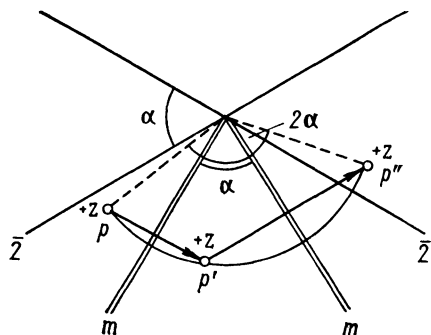
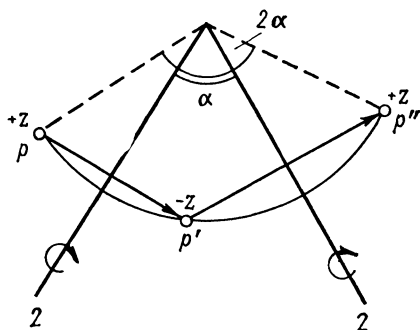


Рис. 2.3.3. Последовательное выполнение двух поворотов 2, оси которых образуют угол α , можно заменить поворотом на угол 2α вокруг прямой, перпендикулярной этим осям

Рис. 2.3.4. Последовательное выполнение двух отражений в плоскостях, образующих угол α , можно заменить поворотом на угол 2α вокруг линии пересечения плоскостей

щей теоремы. Еще одним примером использования этой теоремы служит следующая задача.

Оси двух поворотов 3 пересекаются под таким углом, что результат их взаимодействия представляет собой поворот 2. Найти углы между осями поворотов $\theta_1, \theta_2, \theta_3$. Подставляя в формулу (1) $\varphi_1 = \varphi_2 = 120^\circ$, $\varphi_3 = 180^\circ$, находим $\theta_3 = \arccos \frac{1}{3} \approx 70,5^\circ$. Именно под таким углом пересекаются оси поворотов 3 в кубе. Подставляя θ_3 в формулу (2), находим $\theta_1 = \theta_2 \approx 54,7^\circ$.

2.4. НАЧАЛА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ГРУПП. ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ КАК ЦИКЛИЧЕСКИЕ ГРУППЫ

Группы симметрии представляют собой важный пример абстрактных групп, которые рассматриваются в высшей алгебре. Поэтому, изучая группы симметрии, можно опереться на строгую математическую теорию.

В математике группой G называется всякая совокупность элементов g_1, g_2, g_3, \dots (этими элементами могут быть числа, матрицы, симметрические операции и т. д.), если выполняются следующие четыре условия¹:

а) определено *групповое умножение*, т. е. каждому двум элементам данной совокупности поставлен в соответствие некоторый третий элемент этой же совокупности, который называется их *произведением*: $g_1g_2 = g_3$, причем если $g_1 \in G$ и $g_2 \in G$, то $g_3 \in G$; вообще говоря, $g_1g_2 \neq g_2g_1$;

б) групповое умножение *ассоциативно*: $(g_1g_2)g_3 = g_1(g_2g_3)$;

в) совокупность содержит *единичный элемент* e , такой, что $ge = eg = g$;

г) для всякого элемента g данной совокупности должен существовать *обратный элемент* g^{-1} , также принадлежащий этой совокупности, такой, что $gg^{-1} = g^{-1}g = e$, причем если $g \in G$, то и $g^{-1} \in G$.

Если групповое умножение коммутативно, т. е. $g_2g_1 = g_1g_2$, то группа называется *абелевой*.

Группы, в зависимости от числа элементов, бывают *конечными* и *бесконечными*. Для конечной группы число элементов называется *порядком группы*.

Всякая часть группы, которая, в свою очередь, является группой относительно того же группового умножения, называется *подгруппой* данной группы. Подгруппы конечных групп обладают следующим свойством: порядок подгруппы является делителем порядка группы (теорема Лагранжа).

Если все элементы группы представляют собой степени одного из ее элементов, то группа называется *циклической*.

Рассмотрим ряд примеров.

1. Множество действительных чисел является группой относительно сложения, так как в этом случае выполняются все четыре условия:

а) сумма двух действительных чисел также есть действительное число;

б) сложение ассоциативно: $(a+b)+c = a+(b+c)$;

в) единичный элемент, равный нулю, также принадлежит множеству действительных чисел: $a+0=0+a=a$;

г) для каждого действительного числа в данном множестве существует обратный элемент — противоположное число: $a+(-a) = (-a)+a=0$.

Эта группа является абелевой и бесконечной.

2. Множество целых чисел относительно сложения представляет собой группу, следовательно, оно есть подгруппа группы действительных чисел относительно

¹ Запись $g \in G$ означает, что элемент g принадлежит совокупности G ; запись $G \ni g$ означает, что совокупность G содержит элемент g .

но сложения. Заметим также, что группа целых чисел относительно сложения—циклическая.

3. Множество целых чисел относительно умножения не является группой, так как не выполняется четвертое условие. Действительно, числа, обратные по отношению к целым, будучи дробными, не входят в рассматриваемое множество.

4. Группа поворотов на углы 0° , 90° , 180° и 270° вокруг какой-либо фиксированной оси является циклической подгруппой группы всевозможных поворотов вокруг этой оси. В частности, повороты, о которых идет речь, могут быть симметрическими операциями.

Группы F и G называются *изоморфными*, если между их элементами можно установить взаимно однозначное соответствие так, что из любой пары соотношений $f_1 \leftrightarrow g_1$, $f_2 \leftrightarrow g_2$, ($f_1, f_2 \in F$, $g_1, g_2 \in G$) следует соотношение $f_1 f_2 \leftrightarrow g_1 g_2$. Установление такого соответствия называется *изоморфным отображением* группы F на группу G или наоборот.

Очевидно, что необходимое условие изоморфизма двух групп — равенство их порядков. Изоморфные группы имеют однотипные таблицы группового умножения. Всякая алгебраическая теорема, доказанная для группы G , автоматически распространяется на все изоморфные ей группы. Можно сказать, что изоморфные группы с точки зрения теории групп одинаковы, или что они относятся к одной *абстрактной группе*.

Приведем пример изоморфных групп. Группа корней n -й степени из единицы $e^{i2\pi k/n}$, где $k=0, 1, \dots, n-1$, (относительно умножения) изоморфна группе поворотов вокруг некоторой оси на углы $\frac{2\pi k}{n}$.

Группа G называется *гомоморфной* группе F , если каждому элементу $g \in G$ можно поставить в соответствие некоторый элемент $f \in F$ так, что из соотношений $g_1 \rightarrow f_1$, $g_2 \rightarrow f_2$ вытекает соотношение $g_1 g_2 \rightarrow f_1 f_2$. Установление этого соответствия называется *гомоморфным отображением* группы G на группу F . Гомоморфизм отличается от изоморфизма отсутствием требования взаимной однозначности. Таким образом, изоморфное соответствие является частным случаем гомоморфного.

Например, группа целых чисел (относительно сложения) гомоморфна группе поворотов на 0° , 90° , 180° и 270° . Гомоморфизм устанавливается с помощью соответствия: $4k \rightarrow 0^\circ$, $4k+1 \rightarrow 90^\circ$, $4k+2 \rightarrow 180^\circ$, $4k+3 \rightarrow 270^\circ$.

Нетрудно убедиться в том, что точечные группы симметрии являются группами в математическом смысле слова. Роль группового умножения играет здесь последовательное выполнение операций. Единичным элементом группы служит операция 1. Всякий элемент имеет обратный себе (n^i и n^{-i} , n_i^i и n_i^{-i}). Можно также показать, что умножение операций симметрии всегда ассоциативно.

Взаимосвязь элементов группы, определяемую первым из четырех признаков группы, можно представить наглядно в виде таб-

Лицы умножения. Например, для точечной группы 4, содержащей операции 4^1 , $4^2=2^1$, $4^3=4^{-1}$, $4^4=1$, такая таблица имеет следующий вид:

	4^1	2^1	4^{-1}	1
4^1	2^1	4^{-1}	1	4^1
2^1	4^{-1}	1	4^1	2^1
4^{-1}	1	4^1	2^1	4^{-1}
1	4^1	2^1	4^{-1}	1

Каждая клетка таблицы содержит операцию, которая представляет собой произведение операций, стоящих в начале соответствующей строки и соответствующего столбца. Группа абелева, так как в таблице умножения имеется диагональная линия симметрии.

Циклическая группа, состоящая из закрытых симметрических преобразований (т. е. циклическая точечная группа), называется *закрытым элементом симметрии*¹. Если операция, входящая в группу в первой степени, представляет собой поворот, то это — поворотная ось; если эта операция есть поворот с инверсией, то получается инверсионная ось. Таким образом, наряду с геометрическим толкованием, представленным в главе 1, понятие элемента симметрии имеет и иное, алгебраическое, содержание.

Элементы симметрии часто являются подгруппами более сложных групп. В качестве примера рассмотрим группу $4/m$, содержащую следующие симметрические операции: 4^1 , 4^2 , 4^3 , $4^4=1$, 1_i , m , 4_i^1 , 4_i^3 . Нетрудно убедиться, что данная совокупность симметрических операций — действительно группа. Но группу образуют также и первые четыре операции. Эта циклическая подгруппа представляет собой поворотную ось 4. Другая, входящая сюда циклическая подгруппа, содержит операции 4_i^1 , $4_i^2=4_i^2$, 4_i^3 , $4_i^4=1$ — это инверсионная ось $\bar{4}$. Здесь имеются также плоскость симметрии (операции m и 1) и ось 2 (операции $4^2=2^1$ и 1).

В разделе 1.5 мы уже говорили о возможности другого подхода к описанию симметрии, при котором вместо инверсионных осей рассматриваются зеркально-поворотные оси. При этом в ка-

¹ Соответственно циклическая группа, содержащая открытые симметрические операции, — это открытый элемент симметрии. Открытые операции и элементы симметрии рассмотрены в разделе 5.1.

честве симметрических преобразований вместо поворотов с инверсией фигурируют повороты с отражением в плоскости, перпендикулярной оси поворота.

Поворот с инверсией — сложная операция, состоящая из двух преобразований; в отдельности эти преобразования могут и не быть симметрическими для данной фигуры, но вместе они образуют операцию симметрии. Эту суммарную операцию симметрии можно разложить и на два других преобразования, одно из которых является поворотом, а другое — отражением в плоскости, перпендикулярной оси поворота. Например, операцию \bar{I} — поворот на 360° с инверсией — можно представить как поворот на 180° вокруг любой прямой, проходящей через центр инверсии, с отражением в плоскости, перпендикулярной этой прямой (см. рис. 1.1.3). Поворот на 90° с инверсией приводит к тому же результату, что и поворот на 270° (или на 90° в обратном направлении) вокруг той же прямой с отражением в плоскости, перпендикулярной этой прямой (см. рис. 1.5.1).

Таким образом, можно рассматривать все операции симметрии как повороты и повороты с инверсией или как повороты и повороты с отражением в плоскости, причем оба рассмотрения совершенно эквивалентны друг другу. На первом из них основана международная символика, которой мы пользовались выше. На рассмотрении в качестве симметрических операций поворотов с отражением в плоскости основана символика Шенфлиса. Здесь повороты обозначаются C_n^k , а повороты с отражением в плоскости — S_n^k , где n и k — целые числа, связанные с углом поворота φ соотношением $\varphi = \frac{360^\circ k}{n}$. Операция отражения в плоскости S_1^1 обозначается также σ^1 , операцию инверсии часто обозначают буквой i или I , а единичную операцию — буквой e .

В качестве примера запишем обозначения операций симметрии, входящих в группу симметрии молекулы транс-дихлорэтилена. Группа симметрии этой молекулы по международной символике обозначается $2/m$ и содержит следующие симметрические преобразования: $1, 1_i, 2, 2_i = m$. Так как $1_i = S_2$, а $2_i = S_1$, то, по Шенфлису, эта группа симметрии содержит операции: $C_1 = e, S_2 = i, C_2, S_1 = \sigma$. Приведем также обозначения по международной символике и по символике Шенфлиса операций симметрии, входящих в группу симметрии молекулы борной кислоты (группа или C_{3h} , см. рис. 1.3.6): $6_i^1 = S_3^5; 6^2 = 3^1 = C_3^1; 6_i^3 = m = S_1 = \sigma; 6_i^4 = 3^2 = C_3^2; 6_i^5 = S_3^4; 1 = C_1 = e$.

При замене поворотов с инверсией на повороты с отражением в плоскости инверсионные оси заменяются зеркально-поворотными

¹ Символ σ_h обозначает отражение в горизонтальной плоскости (т. е. плоскости, перпендикулярной главной оси), символ σ_v — отражение в вертикальной плоскости.

осями. Последние определяются как циклические точечные группы, содержащие повороты с отражением в плоскости. При таком подходе мы пользуемся двумя типами элементов симметрии: поворотными осями, которые, по Шенфлису, обозначаются C_n , и зеркально-поворотными осями, обозначаемыми S_n . Так, зеркально-поворотная ось S_3 , присутствующая в молекуле борной кислоты, включает в себя операции S_3^4 , $S_3^2=3^2$, $S_3^3=\sigma_h$, $S_3^4=3^4$, S_3^5 , $S_3^6=e$. Но соответствующую точечную группу обычно обозначают не S_3 , а C_{3h} (см. раздел 1.5).

2.5. ИЗОМОРФИЗМ И СОПОДЧИНЕНИЕ ТОЧЕЧНЫХ ГРУПП

В табл. 4 дан полный перечень групп низшей и средней категории вплоть до групп 24-го порядка (в каждой строке выписаны группы, имеющие одинаковый порядок); перечислены также точечные группы высшей категории (кроме предельных групп с осями ∞). С помощью этой таблицы удобно рассмотреть изоморфизм точечных групп. Изоморфные группы объединены в ней рамками.

При n нечетном имеется только одна точечная группа n -го порядка. При $n=4l+2$ таких групп насчитывается пять, причем группы вида n , $\overline{(n/2)}$ и \bar{n} изоморфны; изоморфны также группы вида $(n/2)2$ и $(n/2)m$. Следовательно, есть только две абстрактно различные группы с порядком $n=4l+2$. Исключение составляют группы второго порядка: таких групп только три, и все они изоморфны (группы $\bar{2}$ и 12 тождественно равны группам m и 2 соответственно).

При $n=4l$ имеется семь точечных групп с одинаковым порядком, причем изоморфны группы вида n и \bar{n} , а также группы $(n/2)22$, $(n/2)tm$ и $\overline{(n/2)}2m$ (или $\overline{(n/2)}m2$). Если n кратно восьми ($n=8p$), то в соответствующей строке насчитывается четыре абстрактно различные группы. Если же $n=8p+4$, то группы вида $(n/4)tm$ оказываются изоморфными группам $(n/2)22$ и строка содержит только три абстрактно различные группы. Исключение представляют группы четвертого порядка: их всего пять, и они относятся к двум абстрактно различным группам (группы $\bar{4}m$ и $\bar{2}m2$ равны соответственно группам $2/m$ и $2mm$).

Из групп высшей категории изоморфны две — группы $\bar{4}3m$ и 432 .

Во многих задачах, связанных с симметрией, оказывается необходимым найти подгруппы той или иной группы. При этом удобно использовать табл. 4 и теорему Лагранжа (см. предыдущий раздел).

Будем называть точечную группу S_1 подчиненной группе S_2 , если $S_1 \subset S_2$, т. е. группа S_1 является подгруппой S_2 . На основе этого определения можно составить схему соподчинения точечных групп. Фрагмент такой схемы показан на рис. 2.5.1. В качестве

Точечные группы

Нижшая и средняя категории

Семейство вращающегося конуса	Семейство вращающегося цилиндра	Семейство скрученного цилиндра	Семейство неподвижного конуса	Семейство неподвижного цилиндра
1				
2	1 (2)	(12)	m	
3				
4	4	2/m	222	2mm (2m2) (1m)
5				
6	3 6		32	3m
7				
8	8	4/m	422	4mm 42m mmm
9				
10	5 10		52	5m
11				
12	12	6/m	622	6mm 6m2 3m
13				
14	7 14		72	7m
15				
16	16	8/m	822	8mm 82m 4/mmm
17				
18	9 18		92	9m
19				
20	20	10/m	10 22	10mm 10m2 5m
21				
22	11 22		11 2	11m
23				
24	24	12/m	12 22	12mm 122m 6/mmm

Высшая категория

Группа	23	m3	43m	432	m3m	25	m5
Порядок	12	24	24	24	48	60	120

примера здесь рассмотрены подгруппы группы 6/mmm, порядок которой равен 24. Эта группа имеет пять подгрупп 12-го порядка и единственную подгруппу 8-го порядка. Эти группы, подчиненные

группе $6/mmm$, в свою очередь, содержат подгруппы 6-го и 4-го порядков и т. д. На рис. 2.5.1 выписаны подгруппы точечных групп $6/m$ и mmm ; разумеется, эти подгруппы являются также подгруппами исходной группы $6/mmm$. Некоторые ветви продолжены до группы 1, которая в качестве тривиальной подгруппы входит в любую точечную группу. Остальные ветви во избежание загромождения рисунка оборваны, что отмечено многоточиями.

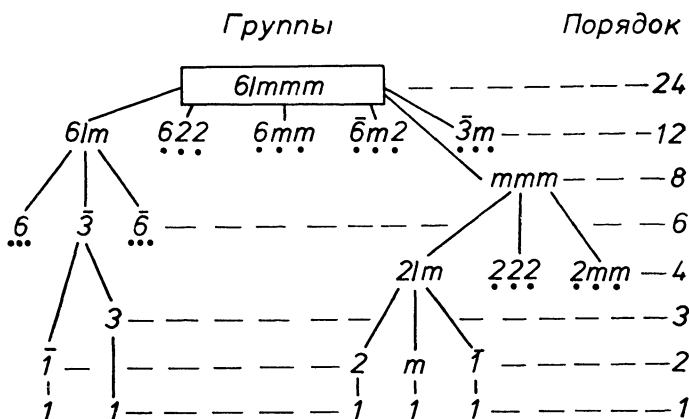


Рис. 2.5.1. Примеры соподчинения точечных групп

Представляет еще интерес выяснить, какие из точечных групп являются абелевыми.

Очевидно, что разные степени поворотов n^1 и n_i^1 коммутируют. $n^k n^l = n^l n^k = n^{k+l}$ и $n_i^k n_i^l = n_i^l n_i^k = n_i^{k+l}$. Это означает, что группы n и \bar{n} абелевы.

Справедливо также более общее утверждение: если повороты, содержащиеся в любых двух операциях s_1 и s_2 , совершаются вокруг одной и той же оси, то операции s_1 и s_2 коммутируют. Действительно, нетрудно убедиться, что

$$n_1^k n_2^l = n_2^l n_1^k = (n_1 n_2)^{kn_2 + ln_1},$$

$$n_1^k (n_2)_i^l = (n_2)_i^l n_1^k = (n_1 n_2)^{kn_2 + ln_1} 1_i^l,$$

$$(n_1)_i^k (n_2)_i^l = (n_2)_i^l (n_1)_i^k = (n_1 n_2)^{kn_2 + ln_1} 1_i^{k+l}.$$

Это означает, что абелевыми являются также группы вида n/m , где n — четное, из семейства вращающегося цилиндра.

К числу абелевых относятся также группы 222 , $mm2$ и mmm : ортогональное расположение элементов симметрии этих групп приводит к тому, что все содержащиеся в них операции коммутируют (см., например, рис. 2.3.1).

Как будет видно из дальнейшего, группы, входящие в семейства неподвижного конуса, скрученного и неподвижного цилиндра, неабелевы, если порядок главной оси $n \geq 3$. Неабелевы также все группы высшей категории.

2.6. КЛАССЫ СОПРЯЖЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ТОЧЕЧНЫХ ГРУПП

В группе G элемент g_1 называется сопряженным с элементом g_2 , если найдется элемент группы x такой, что $xg_1x^{-1} = g_2$.

Нетрудно доказать следующие утверждения:

- 1) всякий элемент группы сопряжен с самим собой,
- 2) если g_1 сопряжен с g_2 , то g_2 сопряжен с g_1 ,
- 3) если g_1 сопряжен с g_2 , то g_1^{-1} сопряжен с g_2^{-1} ,
- 4) если g_1 сопряжен с g_2 и g_2 сопряжен с g_3 , то g_1 сопряжен с g_3 .

Последнее позволяет разбить группу G на классы взаимно сопряженных элементов. Отметим, что класс элементов, сопряженных с e , содержит лишь e , так как $xex^{-1} = e$. В абелевой группе каждый класс содержит по одному элементу, так как $xgx^{-1} = gxx^{-1} = ge = g$. Следовательно, задача разбиения группы на классы сопряженных элементов нетривиальна только для неабелевых групп. Эта задача имеет большое значение для теории представлений групп, основы которой изложены в разделах 2.7 и 2.8.

Разобьем на классы сопряженных элементов группу вращений $\infty\infty$. Эта группа включает в себя всевозможные повороты $C_k(\alpha)$, которые производятся на угол α вокруг направлений, определяемых единичным вектором k . Найдем все повороты $C_{k_1}(\alpha_1)$, сопряженные с произвольным фиксированным вращением $C_k(\alpha)$. Для краткости примем обозначения $C_{k_1}(\alpha_1) = C_1$ и $C_k(\alpha) = C$. Согласно определению сопряженных элементов $C_1 = gCg^{-1}$, где g — некоторый элемент группы вращений. Отсюда $C_1g = gC$. В результате поворота C вектор g переходит в вектор g' , равный Cg (рис. 2.6.1). Будем считать, что векторы g и g' лежат в горизонтальной плоскости. В результате последующего поворота g вектор g' преобразуется в вектор g'' , вообще говоря, уже не лежащий в горизонтальной плоскости ($g'' = g'g = gCg$). Пусть конец вектора g'' находится на высоте z . Согласно равенству $C_1g = gC$ вектор g'' можно получить иным способом — путем последовательного осуществления поворотов g и C_1 . При этом сначала получается вектор g' , равный g , конец которого находится на высоте z , а затем —

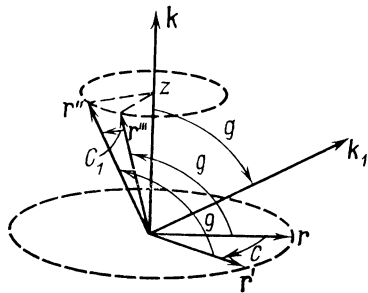


Рис. 2.6.1. К разбиению группы вращений на классы сопряженных элементов

вектор \mathbf{r}'' , причем $\mathbf{r}'' = C_1 \mathbf{r}''' = C_1 g \mathbf{r}$. Из рис. 2.6.1 видно, что C_1 — это поворот на угол α вокруг оси $g\mathbf{k}$, т. е. $\alpha_1 = \alpha_2$ и $\mathbf{k}_1 = g\mathbf{k}$. Последнее означает, что каждый класс сопряженных элементов состоит из поворотов на один и тот же угол вокруг всевозможных осей.

Этот результат послужит для нас основой при разбиении на классы сопряженных элементов точечных групп конечного порядка. Здесь, однако, нужно будет учесть одно важное обстоятельство: в группе вращений все направления, определяемые векторами \mathbf{k} , симметрически эквивалентны; в подгруппах группы $\infty\infty$ это не так. Поэтому сопряженными окажутся все те и только те симметрические повороты на угол α , которые совершаются вокруг симметрически эквивалентных направлений. Иными словами, $C_{\mathbf{k}}(\alpha)$ и $C_{\mathbf{k}_1}(\alpha)$ сопряжены, если в группе содержится симметрическая операция s , которая преобразует \mathbf{k} в \mathbf{k}_1 и само движение $C_{\mathbf{k}}(\alpha)$ в $C_{\mathbf{k}_1}(\alpha)$. Так, в группах вида $n2$ и $n22$ сопряженными являются n^1 и n^{-1} , n^2 и n^{-2} и т. д., поскольку любая из побочных осей 2 преобразует положительное направление оси в отрицательное, причем поворот на угол α превращается в поворот на угол $-\alpha$.

В группах $n2$, где n — нечетное, все оси 2 эквивалентны. Поэтому группа разбивается на следующие классы: $1; n^1, n^{n-1}, n^2, n^{n-2}; \dots; n^{\frac{n-1}{2}}, n^{\frac{n+1}{2}}; 2_{(1)}, 2_{(2)}, \dots, 2_{(n)}$. Всего имеется $\frac{n-1}{2} + 2$ классов. Например, группа 32 содержит три класса: $1; 3^1, 3^2; 2_{(1)}, 2_{(2)}, 2_{(3)}$.

В группах $n22$, где n — четное, присутствуют две системы побочных осей 2. Классы сопряженных элементов таковы. $1; n^1, n^{n-1}; n^2, n^{n-2}; \dots; n^{n/2}; 2_{(1)}, 2_{(3)}, \dots, 2_{(n-1)}; 2_{(2)}, 2_{(4)}, \dots, 2_{(n)}$. Всего имеется $\frac{n}{2} + 3$ класса. Например, группа 622 содержит шесть классов: $1; 6^1, 6^5, 6^2, 6^4; 6^3; 2_{(1)}, 2_{(3)}, 2_{(5)}; 2_{(2)}, 2_{(4)}, 2_{(6)}$.

Подобно тому как это было сделано для группы вращений, можно показать, что в полной ортогональной группе $\frac{\infty}{m}\infty$, содержащей всевозможные повороты и повороты с инверсией, совокупность всех поворотов на один и тот же угол представляет собой класс и совокупность всех инверсионных поворотов на одинаковый угол является классом.

Переходя к неабелевым подгруппам группы $\frac{\infty}{m}\infty$, нужно дополнить это правило требованием эквивалентности направлений, относительно которых совершаются повороты и повороты с инверсией. Как и в подгруппах группы вращений, $C_{\mathbf{k}}(\alpha)$ и $C_{\mathbf{k}_1}(\alpha)$, а также $S_{\mathbf{k}}(\alpha)$ и $S_{\mathbf{k}_1}(\alpha)$ будут сопряжены, если некоторая операция s , входящая в группу, преобразует одно из этих движений в другое.

Группы вида $nm, (\overline{n/2})m$ и nmm , а также $\bar{n}2m$ и $\bar{m}2$ изоморфны соответствующим группам $n2$ и $n22$ (см. табл. 4). Поэтому здесь разбиение на классы будет вполне аналогичным с той

лишь разницей, что повороты вокруг главной оси полностью или частично заменяются на повороты с инверсией, а повороты вокруг побочных осей 2 полностью или частично заменяются на отражения в вертикальных плоскостях симметрии.

Из групп нижней и средней категории нам осталось разбить на классы сопряженных элементов группы вида n/mmm , где n — четное число, причем $n \geq 4$.

Из этих классов $\frac{n}{2} + 3$ класса точно совпадают с классами групп $n22$, являющихся подгруппами групп n/mmm . Остальные классы для групп с $n=4l+2$

таковы: 1_i ; n_i^4 , n_i^{n-4} ; n_i^3 , n_i^{n-3} ; ...; $n_i^{\frac{n}{2}-2}$, $n_i^{\frac{n}{2}+2}$; m_{\perp} ; $(n/2)_i^1$, $(n/2)_i^{n-1}$;

$(n/2)_i^3$, $(n/2)_i^{n-3}$...; $(n/2)_i^{\frac{n}{2}-2}$, $(n/2)_i^{\frac{n}{2}+2}$; $m_{(1)}$, $m_{(3)}$, ..., $m_{(n-1)}$; $m_{(2)}$, $m_{(4)}$, ...

..., $m_{(n)}$. Всего в таких группах $n+6$ классов. Например, группа $6/mmm$ разбивается на двенадцать классов; шесть из них уже были приведены (для группы 622); остальные классы: 1_i ; 6_i^1 , 6_i^5 ; m_{\perp} ; 3_i^1 , 3_i^5 ; $m_{(1)}$, $m_{(3)}$, $m_{(5)}$; $m_{(2)}$, $m_{(4)}$, $m_{(6)}$.

Для групп с $n=4l$ классы, не входящие в группы $n22$, таковы. 1_i ; n_i^4 , n_i^{n-4} ;

n_i^3 , n_i^{n-3} ; ...; $n_i^{\frac{n}{2}-1}$, $n_i^{\frac{n}{2}+1}$; m_{\perp} ; $m_{(1)}$, $m_{(3)}$, ..., $m_{(n-1)}$; $m_{(2)}$, $m_{(4)}$, ..., $m_{(n)}$.

Всего в этих группах $\frac{3n}{4} + 7$ классов. Так, группа $4/mmm$ содержит следующие классы: 1_i ; 4_i^1 , 4_i^3 ; $2_{(1)}$, $2_{(3)}$; $2_{(2)}$, $2_{(4)}$; 1_i ; 4_i^1 , 4_i^3 , m_{\perp} ; $m_{(1)}$, $m_{(3)}$; $m_{(2)}$, $m_{(4)}$.

Теперь обратимся к группам высшей категории. В группах 23 и $m3$ отсутствуют элементы симметрии, связывающие концы прямых, по которым проходят оси 3; иными словами, эти оси полярны. Поэтому повороты 3^1 и 3^2 (а также повороты с инверсией 3_i^1 и 3_i^2 в группе $m3$), совершаемые вокруг одной и той же оси, здесь не сопряжены. Вместе с тем все четыре оси 3, а также три координатных направления симметрически эквивалентны. В результате для группы 23 получаем следующее разбиение на классы: 1_i ; $3_{(1-4)}^1$; $3_{(1-1)}^2$; $2_{(1-3)}$. Здесь и ниже запись $3_{(1-4)}^1$ обозначает четыре поворота 3^1 вокруг эквивалентных осей 3, запись $2_{(1-3)}$ — три поворота вокруг эквивалентных осей 2 и т. п. В случае группы $m3$, содержащей группу 23 в качестве подгруппы, к этим классам добавляются следующие классы: 1_i ; $(3_i^1)_{(1-4)}$; $(3_i^5)_{(1-4)}$; $m_{(1-3)}$.

В группах 432 и $m3m$ перпендикулярно осям 3 и 4 располагаются оси 2. Поэтому для каждой оси 3, 4, 3_i , 4_i повороты 3^1 и 3^2 , 4^1 и 4^2 , 3_i^1 и 3_i^2 , 4_i^1 и 4_i^2 сопряжены. Кроме того, симметрически эквивалентны здесь не только направления осей 3 и координатные направления, но и шесть направлений, соответствующих диагоналям координатных плоскостей. Это приводит к следующему разбиению группы 432 на классы: 1_i ; $3_{(1-4)}^1$, $3_{(1-1)}^2$; $4_{(1-3)}^1$, $4_{(1-3)}^2$; $4_{(1-3)}^3$; $2_{(1-6)}$. В группе $m3m$, содержащей 432 в качестве подгруппы, к этим классам добавляются классы: 1_i ; $(3_i^1)_{(1-4)}$, $(3_i^5)_{(1-4)}$; $(4_i^1)_{(1-3)}$, $(4_i^3)_{(1-3)}$; $m_{(1-3)}$; $m_{(4-9)}$. Группа $43m$ изоморфна группе 432 и разбивается на аналогичные классы: 1_i ; $3_{(1-4)}^1$, $3_{(1-4)}^2$; $(4_i^1)_{(1-3)}$, $(4_i^3)_{(1-3)}$; $m_{(1-3)}$.

В группе 25 направления осей 5 и 3 не являются полярными, поэтому для каждой из этих осей сопряжены соответствующие повороты: 5^1 и 5^4 , 5^2 и 5^3 , 3^1 и 3^2 . Симметрически эквивалентны здесь направления шести осей 5, десяти осей 3, а также пятнадцати осей 2. В результате группа 25 разбивается на классы следующим образом: 1 ; $5^1_{(1-6)}$, $5^4_{(1-6)}$; $5^2_{(1-6)}$, $5^3_{(1-6)}$; $3^1_{(1-10)}$, $3^2_{(1-10)}$; $2_{(1-15)}$. Группа m_5 содержит 25 в качестве подгруппы. Поэтому для нее сохраняются те же классы и добавляются классы, содержащие повороты с инверсией: 1_i ; $(5_i^1)_{(1-6)}$, $(5_i^9)_{(1-6)}$; $(5_i^3)_{(1-6)}$, $(5_i^7)_{(1-6)}$; $(3_i^1)_{(1-10)}$, $(3_i^5)_{(1-10)}$; $m_{(1-15)}$.

2.7. ОСНОВЫ ТЕОРИИ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ И ХАРАКТЕРОВ

Понятие «представления группы», которое вводится в настоящем разделе, тесно связано с понятием линейного оператора. Поэтому для удобства читателя ниже дана краткая сводка основных сведений о линейных операторах.

Пусть известно правило, по которому каждому вектору \mathbf{r} данного пространства M ставится в соответствие вектор \mathbf{r}' , также относящийся к пространству M . Тогда говорят, что в пространстве M задан оператор \hat{A} , преобразующий \mathbf{r} в \mathbf{r}' . Последнее записывают в виде равенства $\mathbf{r}' = \hat{A}\mathbf{r}$.

Оператор \hat{A} называется *линейным*, если выполняются следующие условия:

$$\hat{A}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2) = \hat{A}\mathbf{r}_1 + \hat{A}\mathbf{r}_2,$$

$$\hat{A}(\lambda\mathbf{r}) = \lambda\hat{A}\mathbf{r},$$

где λ — постоянный множитель.

Примером линейного оператора является оператор дифференцирования, так как

$$\frac{\partial}{\partial x}(y_1 + y_2) = \frac{\partial y_1}{\partial x} + \frac{\partial y_2}{\partial x} \quad \text{и} \quad \frac{\partial}{\partial x}(ky) = k \frac{\partial y}{\partial x}.$$

Тригонометрические функции относятся к числу нелинейных операторов, поскольку, например, $\sin(x+y) \neq \sin x + \sin y$; $\sin kx \neq k \sin x$. Нетрудно показать, что все симметрические преобразования — линейные операторы. Один из простейших линейных операторов — умножение на число m . Линейность этого оператора подтверждается равенствами $m(\mathbf{x} + \mathbf{y}) = m\mathbf{x} + m\mathbf{y}$ и $m(k\mathbf{x}) = km\mathbf{x}$.

Совокупность единичных векторов \mathbf{a}_i , где $i=1, 2, \dots, n$, представляет собой базис n -мерного пространства, обозначаемый $\{\mathbf{a}_i\}$. В этом базисе произвольный вектор записывается в виде $\mathbf{r} = \sum_i r_i \mathbf{a}_i$, где r_i — коэффициенты разложения. По-

кажем, что действие всякого линейного оператора сводится к переходу от исходного базиса $\{\mathbf{a}_i\}$ к некоторому новому базису $\{\hat{A}\mathbf{a}_i\}$. Действительно,

$$\mathbf{r}' = \hat{A}\mathbf{r} = \hat{A} \sum_i r_i \mathbf{a}_i = \sum_i r_i \hat{A}\mathbf{a}_i.$$

Отсюда видно, что вектор \mathbf{r}' имеет те же компоненты, что и вектор \mathbf{r} , но не в базисе $\{\mathbf{a}_i\}$, а в некотором новом базисе $\{\hat{A}\mathbf{a}_i\} = \{\mathbf{a}'_i\}$.

Как было показано в разделе 2.2, переход от одной системы координат к другой можно осуществить с помощью квадратной матрицы. В общем случае этот переход описывает формула $\mathbf{a}'_i = \sum_k a_{ik} \mathbf{a}_k$, где a_{ik} — компоненты матри-

цы A . Таким образом, всякому линейному оператору A соответствует квадратная матрица A и можно записать в матричной форме равенство $r' = Ag$.

Оператор E называется *единичным*, если ему соответствует единичная матрица. Такой оператор преобразует каждый вектор g в самого себя. Если оператору соответствует унитарная матрица, то он называется *унитарным*.

Последовательному действию операторов A и \widehat{B} отвечает произведение \widehat{BA} . Если результат не зависит от порядка действий, т. е. $\widehat{BA} = \widehat{AB}$, то операторы называются *коммутирующими*. При этом коммутируют и соответствующие матрицы.

Если линейный оператор A преобразует вектор g , отличный от нуля, в вектор, пропорциональный g , т. е. $Ag = \lambda g$, где λ — действительное число, то вектор g называется *собственным вектором* оператора A , а число λ — *собственным значением* этого оператора, причем говорят, что собственный вектор g *относится* к собственному значению λ .

В последующих разделах для упрощения записей мы не будем пользоваться обозначениями типа A . И операторы и соответствующие им матрицы будут обозначаться заглавными буквами.

Представлением группы G называется ее гомоморфное отображение на группу линейных операторов T . Согласно этому определению каждому элементу g из группы G поставлен в соответствие оператор $T(g)$ из группы T . При этом произведению элементов группы отвечает произведение соответствующих операторов, т. е. $T(g_1)T(g_2) = T(g_1g_2)$. Размерность пространства M , в котором определены операторы $T(g)$, называют *размерностью представления*.

Поскольку каждому линейному оператору соответствует квадратная матрица, можно считать, что представление группы — это ее гомоморфное отображение на группу квадратных матриц.

В качестве примера приведем два из возможных представлений группы C_4 , содержащей повороты C_1, C_4^1, C_4^2, C_4^3 . Нетрудно убедиться, что представлениями этой группы являются значения корней $\sqrt[4]{1}$ и $\sqrt{-1}$ (речь идет об операторах умножения на эти числа). Здесь устанавливаются следующие соответствия: 1) $C_1 \rightarrow 1, C_4^1 \rightarrow i, C_4^2 \rightarrow -1, C_4^3 \rightarrow -i$; 2) $C_1 \rightarrow 1, C_4^1 \rightarrow -1, C_4^2 \rightarrow 1, C_4^3 \rightarrow -1$. В первом случае порядок группы T равен порядку группы G (это изоморфное отображение, представляющее собой частный случай гомоморфного); во втором случае порядок группы T вдвое меньше, чем порядок группы G .

Если элементами группы G являются линейные операторы, то эта группа образует так называемое *векторное* представление самой себя. Последнее относится, в частности, к точечным группам, каждая из которых есть трехмерное представление самой себя.

Всякая группа имеет *единичное* представление, в котором каждому элементу группы ставится в соответствие единичный оператор.

Часто говорят, что пространство M *преобразуется по представлению* T группы G , подразумевая под этим, что операторы $T(g)$ определены в пространстве M .

Если операторы $T_A(g)$ и $T(g)$ связаны соотношением $T_A(g) = AT(g)A^{-1}$, где A — произвольный линейный оператор, а A^{-1} —

обратный ему оператор ($AA^{-1}=A^{-1}A=1$), то представления T_A и T называются *эквивалентными*¹. Переход от одного представления к другому — эквивалентному — соответствует переходу от пространства M с базисом $\{a_i\}$ к пространству той же размерности M' с базисом $\{a'_i\}$, причем оператор A переводит векторы из пространства M в пространство M' .

Легко доказать следующие два утверждения:

- 1) если представление T_1 эквивалентно представлению T_2 , то и, наоборот, представление T_2 эквивалентно представлению T_1 ;
- 2) все представления, эквивалентные данному, эквивалентны между собой.

Отсюда вытекает, что все представления данной группы (общее число которых, очевидно, равно бесконечности) распадаются на классы взаимно эквивалентных представлений.

Примем без доказательства следующую теорему²: каждый класс эквивалентных представлений группы конечного порядка содержит *унитарные* представления, т. е. представления, все операторы которых унитарны. Поэтому для таких групп можно ограничиться рассмотрением унитарных взаимно неэквивалентных представлений, взяв по одному представлению из каждого класса.

Будем называть подпространство M_1 пространства M *инвариантным* относительно оператора A , если этот оператор, действуя на векторы из подпространства M_1 , преобразует их в векторы, принадлежащие этому же подпространству M_1 .

Представление T группы G в пространстве M называется *приводимым*, если в M существует хотя бы одно подпространство M_1 , инвариантное относительно всех операторов $T(g)$.

В качестве примера приводимого представления укажем векторное представление точечной группы D_n . Действительно, трехмерное пространство, в котором определена эта группа, содержит два подпространства, инвариантных относительно операций, содержащихся в D_n : одномерное пространство, совпадающее с осью n , и двумерное — плоскость, в которой лежат побочные оси 2.

В подпространстве M_1 можно определить операторы $T_1(g)$ с помощью соотношения $T_1(g)r=T(g)r$, где $r \in M_1$. Будем говорить, что оператор $T(g)$ *индуцирует* в инвариантном подпространстве оператор $T_1(g)$, определяемый этим соотношением. Соответственно приводимое представление T индуцирует в инвариантном подпространстве M_1 представление T_1 . Если представление T унитарно, то унитарно и T_1 . Индуцированные представления в своей совокупности полностью определяют то приводимое представление, которое их индуцировало.

Подпространство M_2 называется *ортогональным дополнением* к подпространству M_1 , если скалярное произведение любых двух

¹ Не составляет труда установить, что если T — представление группы G , то T_A тоже является представлением этой группы. Действительно, $T_A(g_1g_2) = AT(g_1g_2)A^{-1} = AT(g_1)T(g_2)A^{-1} = AT(g_1)A^{-1}AT(g_2)A^{-1} = T_A(g_1)T_A(g_2)$

² Доказательство этой и других теорем, приводимых в разделах 27 и 2.8., можно найти в кн. Г. Я. Любарского «Теория групп и ее применение в физике» (см. список рекомендуемой литературы).

векторов, один из которых принадлежит M_1 , а другой принадлежит M_2 , равно нулю. Нетрудно доказать, что, если M_1 — подпространство, инвариантное относительно операторов унитарного приводимого представления T , то ортогональное дополнение к M_1 — подпространство M_2 — тоже инвариантно относительно этих операторов.

Итак, если пространство M преобразуется по некоторому приводимому унитарному представлению T , то оно расщепляется на два взаимно ортогональных инвариантных подпространства M_1 и M_2 . Обозначим символами T_1 и T_2 представления, индуцируемые в этих подпространствах приводимым представлением T . Очевидно, что всякий вектор $g \in M$ можно представить как сумму векторов $g_1 \in M_1$ и $g_2 \in M_2$: $g = g_1 + g_2$. Следовательно, $T(g)g = T_1(g)g_1 + T_2(g)g_2$. В подобных случаях говорят, что представление T расщепляется на представления T_1 и T_2 и является суммой этих представлений.

Если одно из представлений T_1 и T_2 приводимо, его, в свою очередь, можно разбить на два представления меньшей размерности. Продолжая эту процедуру, мы придем к *неприводимым* представлениям. При этом пространство M окажется разложенным на ряд взаимно ортогональных подпространств M_1, M_2, M_3, \dots , каждое из которых преобразуется по некоторому неприводимому представлению τ_k группы G . Если среди полученных подпространств окажется несколько, например m_k , подпространств, преобразующихся по одному и тому же неприводимому представлению τ_k (или по представлениям, эквивалентным представлению τ_k), то говорят, что представление τ_k содержится в исходном приводимом представлении m_k раз.

Таким образом, всякое приводимое унитарное представление¹ распадается на унитарные неприводимые представления (является их суммой). В результате анализ возможных представлений данной группы сводится к отысканию взаимно неэквивалентных унитарных неприводимых представлений.

Укажем на важные особенности матриц приводимых и неприводимых представлений.

Матрица A вида

$$\left(\begin{array}{c|c|c|c} A_1 & & & \\ \hline & A_2 & & \\ \hline & & A_3 & \\ \hline & & & \dots \end{array} \right),$$

¹ Для строгости нужно отметить, что здесь имеются в виду конечномерные представления.

где A_1, A_2, A_3, \dots — квадратные таблицы чисел разной или одинаковой размерности, а все элементы матрицы, не входящие в эти квадраты, равны нулю, называется *квазидиагональной* (или *блочной*). В частном случае, когда квадраты A_1, A_2, \dots содержат лишь по одному числу, матрица является диагональной.

Если в качестве базиса в пространстве M взять совокупность базисных векторов инвариантных подпространств, то матрицы операторов $T(g)$ принимают квазидиагональный вид. Отдельные блоки этих матриц представляют собой матрицы операторов, соответствующих неприводимым представлениям, которые входят в состав данного приводимого представления.

Отметим два важных свойства неприводимых представлений, которые применимы без доказательства.

1. Сумма квадратов размерностей всех неэквивалентных неприводимых представлений группы равна ее порядку (теорема Бернсайда).

2. Число неэквивалентных неприводимых представлений группы равно числу классов сопряженных элементов.

Отсюда вытекает, что у абелевых групп все неприводимые представления одномерны (в абелевой группе каждый класс содержит лишь один элемент). Напротив, неабелевы группы должны иметь неоднородные неприводимые представления.

В качестве примера рассмотрим неприводимые представления точечных групп вида C_n . Такая группа, будучи абелевой, имеет n одномерных неприводимых представлений. Пусть τ — одно из этих представлений. Поскольку $\tau^n(C_n) = \tau(C_n^n) = \tau(C_1) = 1$, опе-

ратор $\tau(C_n)$ принимает одно из значений $e^{\frac{2\pi i m}{n}}$, где $m=1, 2, \dots, n$ (ясно, что этот оператор представляет собой умножение на число). Все n неприводимых представлений группы C_n можно полу-

чить по формуле $\tau_m(C_n^k) = e^{\frac{2\pi i m k}{n}}$, где $k, m=1, 2, \dots, n$. Для наглядности выпишем эти представления в виде таблицы:

	C_n^1	C_n^2	...	$C_n^n = C_1$
τ_1	$e^{\frac{2\pi i}{n}}$	$e^{\frac{4\pi i}{n}}$...	$e^{2\pi i} = 1$
τ_2	$e^{\frac{4\pi i}{n}}$	$e^{\frac{8\pi i}{n}}$...	$e^{4\pi i} = 1$
...
τ_n	$e^{2\pi i} = 1$	$e^{4\pi i} = 1$...	$e^{2\pi i n} = 1$

Такие же неприводимые представления имеют группы вида S_n , где n — четное, и группы вида C_{nh} , где n нечетное, поскольку эти группы изоморфны группам C_n (см. табл. 4).

Характером $\chi(g)$ представления T называется след (т. е. сумма диагональных элементов) матрицы, соответствующей оператору $T(g)$. Матрицы, которые соответствуют разным операторам, в совокупности образующим представление, вообще говоря, различны. Поэтому характер приобретает разные значения для разных элементов группы G , как это и показывает обозначение $\chi(g)$. Важно отметить, что след матрицы, а следовательно, и значение характера не зависят от выбора базиса пространства, в котором действуют операторы $T(g)$.

Для примера приведем матрицы и значения характера, соответствующие векторному представлению группы C_4 (разумеется, это представление приводимо) и одному из неприводимых представлений этой группы:

	1	c_4^1	c_4^2	c_4^3
$T(g)$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
$\chi(g)$	3	1	-1	1
$\tau_1(g)$	(1)	(i)	(-1)	(- i)
$\chi_1(g)$	1	i	-1	- i

В дальнейшем нам потребуется понятие *скалярного произведения характеров*, которое определяется формулой: $(\chi, \chi_1) = \frac{1}{N} \sum_g \chi(g) \overline{\chi_1(g)}$, где N — порядок группы; $\overline{\chi_1(g)}$ — величины,

комплексно сопряженные со значениями характера $\chi_1(g)$, суммирование ведется по всем элементам группы. Так, скалярное произведение характеров, приведенных в таблице, вычисляется следующим образом:

$$(\chi, \chi_1) = \frac{1}{4} [3 \cdot 1 + 1 \cdot (-i) + (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot i] = 1.$$

Частным случаем скалярного произведения характеров является их *скалярный квадрат*, который для характеров, данных в таблице, приобретает следующие значения:

$$(\chi, \chi) = \frac{1}{4} (9 + 1 + 1 + 1) = 3,$$

$$(\chi_1, \chi_1) = \frac{1}{4} (1 + 1 + 1 + 1) = 1.$$

Отметим ряд замечательных свойств, присущих характерам представлений.

1. Характеры эквивалентных представлений совпадают, и, наоборот, два представления, имеющие одинаковые характеры, эквивалентны.

2. Характер приводимого представления T равен сумме характеров всех неприводимых представлений τ , которые содержатся в T . Пусть m_i — число, показывающее, сколько раз представление τ_i содержится в T . Тогда $\chi(g) = \sum_i m_i \chi_i(g)$. Это обстоятельство связано с квазидиагональным видом матриц приводимого представления. Перестановка блоков квазидиагональной матрицы соответствует переходу от представления T к эквивалентному представлению. Таким образом, набор коэффициентов m_i определяет представление T с точностью до эквивалентности.

3. Характеры неприводимых неэквивалентных представлений ортогональны между собой, т. е. их скалярное произведение равно нулю.

4. Скалярный квадрат характера неприводимого представления равен единице. Последние два свойства можно выразить общим соотношением: $(\chi_i, \chi_k) = \delta_{ik}$, где $\delta_{ik} = 0$ при $i \neq k$ и $\delta_{ik} = 1$ при $i = k$.

5. Скалярный квадрат характера приводимого представления больше единицы: $(\chi, \chi) = \sum_i m_i^2$.

6. Приводимое представление можно разложить на неприводимые, если известны характеры последних, с помощью формулы

$$m_i = (\chi, \chi_i) = \frac{1}{N} \sum_g \chi(g) \overline{\chi_i(g)}.$$

7. Значения характера для взаимно сопряженных элементов группы одинаковы: $\chi(g) = \chi(xgx^{-1})$. Иными словами, характер есть функция классов сопряженных элементов: $\chi(g) = \chi(K_g)$. Пользуясь этим свойством, в таблицах характеров выписывают лишь по одному элементу g из каждого класса и приводят соответствующее ему значение характера.

2.8. ХАРАКТЕРЫ НЕПРИВОДИМЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ ТОЧЕЧНЫХ ГРУПП

В табл. 5 приведены характеры неприводимых представлений важнейших точечных групп¹. Группы расположены по возрастанию их порядка. Изоморфные группы, имеющие одинаковые таб-

¹ Более полные таблицы такого рода можно найти в книге Е Вильсон, Дж. Дешюс, П. Кросс. Теория колебательных спектров молекул (М, 1960), а также в книге А Б Болотина и Н. Ф. Степанова (см. список рекомендуемой литературы).

Характеры неприводимых представлений точечных групп
(использованы обозначения $\varepsilon = e^{2\pi i/n}$ и ε^* — величина, комплексно сопряженная с ε)

C_2	e	C_2	C_i	C_s	C_3	e	C_3^1	C_3^2			
A	1	1	A_g	A'	A	1	1	1			
B	1	-1	A_u	A''	E {	1	ε	ε^*			
						1	ε^*	ε			
			C_{2v}	e	C_2	$\sigma_v(Y)$	$\sigma_v(X)$	C_{2h}	D_2		
			A_1	1	1	1	1	A_g	A		
			A_2	1	1	-1	-1	A_u	B_1		
			B_1	1	-1	1	-1	B_g	B_2		
			B_2	1	-1	-1	1	B_u	B_3		
C_4	e	C_4^1	C_4^2	C_4^3	S_4	C_5	e	C_5^1	C_5^2	C_5^3	C_5^4
A	1	1	1	1	A	A	1	1	1	1	1
B	1	-1	1	-1	B	E_1 {	1	ε	ε^2	ε^{2*}	ε^*
E {	1	i	-1	$-i$	} E	E_2 {	1	ε^*	ε^{2*}	ε^2	ε
	1	- i	-1	i			1	ε^2	ε^*	ε	ε^{2*}
			C_{3v}	e	2C_3	$3\sigma_v$	D_3				
			A_1	1	1	1	A_1				
			A_2	1	1	-1	A_2				
			E	2	-1	0	E				
C_6	e	C_6^1	C_6^2	C_6^3	C_6^4	C_6^5	S_6	C_{3h}			
A	1	1	1	1	1	1	A_g	A'			
B	1	-1	1	-1	1	-1	A_u	A''			
E_1 {	1	ε	$-\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon$	ε^*	} E_u	E''			
	1	ε^*	$-\varepsilon$	-1	$-\varepsilon^*$	ε					
E_2 {	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	} E_g	E'			
	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$					

D_{2h}	e	$C_2(Z)$	$C_2(Y)$	$C_2(X)$	i	$\sigma(Z)$	$\sigma(Y)$	$\sigma(X)$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

C_{4h}	e	C_4^1	C_4^2	C_4^3	i	S_4^3	σ_h	S_4^1
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
E_g	1	i	-1	$-i$	1	i	-1	$-i$
	1	$-i$	-1	i	1	$-i$	-1	i
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
B_u	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
E_u	1	i	-1	$-i$	-1	$-i$	1	i
	1	$-i$	-1	i	-1	i	1	$-i$

C_{4v}	e	$2C_4$	C_4^2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	D_4	D_{2d}
A_1	1	1	1	1	1	A_1	A_1
A_2	1	1	1	-1	-1	A_2	A_2
B_1	1	-1	1	1	-1	B_1	B_1
B_2	1	-1	1	-1	1	B_2	B_2
E	2	0	-2	0	0	E	E

C_{6v}	e	$2C_6$	$2C_3$	C_6^3	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$	D_6	D_{3h}	D_{3d}
A_1	1	1	1	1	1	1	A_1	A_1'	A_{1g}
A_2	1	1	1	1	-1	-1	A_2	A_2'	A_{2g}
B_1	1	-1	1	-1	1	-1	B_1	A_1''	A_{1u}
B_2	1	-1	1	-1	-1	1	B_2	A_2''	A_{2u}
E_1	2	1	-1	-2	0	0	E_1	E''	E_u
E_2	2	-1	-1	2	0	0	E_2	E'	E_g

D_{4h}	e	$2C_4$	C_4^2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0

T	e	$4C_3^1$	$4C_3^2$	$3C_2$	T_d	e	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	O
A	1	1	1	1	A_1	1	1	1	1	1	A_1
E	1	ε	ε^*	1	A_2	1	1	1	-1	-1	A_2
F	1	ε^*	ε	1	E	2	-1	2	0	0	E
	3	0	0	-1	F_1	3	0	-1	1	-1	F_1
					F_2	3	0	-1	-1	1	F_2

O_h	e	$8C_3$	$3C_4^2$	$6C_4$	$6C_2$	i	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
E_g	2	-1	2	0	0	2	-1	2	0	0
E_u	2	-1	2	0	0	-2	1	-2	0	0
F_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1
F_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1
F_{2g}	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1
F_{2u}	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1

лицы характеров, объединены. В верхней строке каждой таблички выписаны симметрические операции, точнее классы сопряженных операций. Для неабелевых групп указано число операций, входящих в данный класс. В крайнем левом столбце даны символы группы и обозначения неприводимых представлений. При наличии изоморфных групп справа приводятся символы этих групп и соответствующие этим группам обозначения неприводимых представлений. Так как число неприводимых представлений равно числу классов сопряженных элементов, таблички характеров всегда имеют квадратную форму.

Используемые обозначения неприводимых представлений предложены Маллиkenом. Они строятся следующим образом.

Одномерные представления обозначаются A или B . Буква A используется тогда, когда значение характера, соответствующее

операции C_n^1 , где C_n — главная ось симметрии, равно 1, т. е. $\chi(C_n^1) = 1$ (в таких случаях говорят, что представление *симметрично* относительно операции C_n^1). Буква B употребляется тогда, когда $\chi(C_n^1) = -1$ (в таких случаях говорят, что представление *антисимметрично* по отношению к данной операции). Индексы g и u отвечают соответственно представлениям, четным и нечетным относительно инверсии, т. е. случаям $\chi(i) = 1$ и $\chi(i) = -1$. Аналогично символами A' и A'' обозначают представления, для которых $\chi(\sigma_h) = 1$ и $\chi(\sigma_h) = -1$. Если имеется несколько представлений одного типа, то их различают с помощью цифровых индексов.

Двумерные представления обозначают буквой E , а трехмерные — буквой F (или T). По аналогии с одномерным случаем, различают E_g и E_u , E' и E'' , F_g и F_u и т. д.

Обратим внимание на то, что символ E , отвечающий двумерным представлениям, встречается в табличках для групп вида C_n , S_n , C_{nh} , хотя эти группы абелевы и их неприводимые представления одномерны. Это объясняется тем, что два мнимых взаимно сопряженных одномерных неприводимых представления, объединяемых символом E , суммарно отвечают двумерному подпространству, которое, если ограничиться вещественными операторами, является инвариантным. Поскольку во многих физических приложениях теории представлений нас интересуют только действительные величины, нет надобности разлагать такое двумерное представление на истинно неприводимые. Так, в случае группы C_4 можно пользоваться представлением E , содержащим матрицы $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$, которым соответствуют значения характера 2, 0, -2, 0.

Конкретное геометрическое содержание, заключенное в таблицах характеров, выявляется при анализе движений, которые могут совершать точки, связанные той или иной группой симметрии. Рассмотрим это подробней.

Возьмем в качестве первого примера точечную группу C_{2v} . На рис. 2.8.1 изображена система общих эквивалентных позиций этой группы. В результате операции C_2 исходная точка M_1 переходит в точку M_2 ; операция $\sigma_v(Y)$ преобразует исходную точку в точку M_3 , а операция $\sigma_v(X)$ — в точку M_4 ; в результате единичной операции точка M_1 преобразуется сама в себя. Пусть точка M_1 смещается вдоль оси X , т. е. совершает поступательное движение T_X . Тогда при условии сохранения симметрии C_{2v} точка M_3 должна сместиться в том же направлении, а точки M_2 и M_4 — в противоположном. Если считать, что смещению в положительном направлении оси X отвечает оператор $+1$, а смещению в отрицательном направлении — оператор -1 , то получим совокупность операторов, соответствующую неприводимому представлению B_1 группы C_{2v} (табл. 5). Аналогичное рассмотрение движения T_Y показывает, что оно описывается представлением B_2 . При смещении точки M_1 вдоль оси Z с сохранением симметрии C_{2v} точки M_2 , M_3 , M_4 должны двигаться в том же направлении, что соответствует

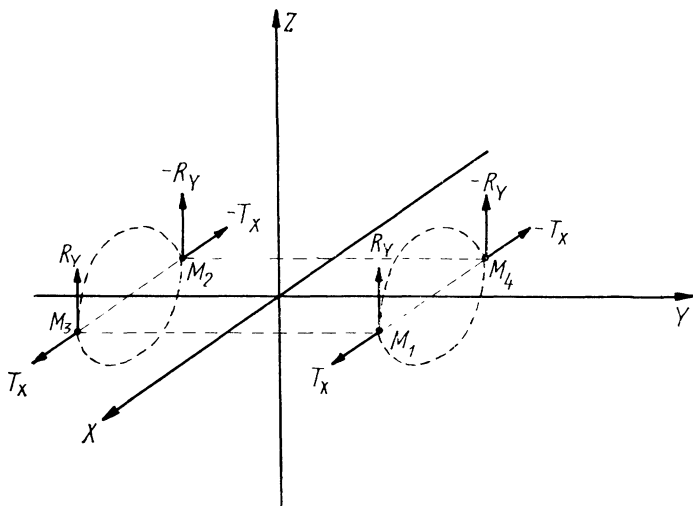


Рис. 2.8.1. Поведение общей системы эквивалентных позиций группы C_{2v} при поступательном движении вдоль оси X и вращении вокруг оси Y

неприводимому представлению A_1 . Результаты проведенного анализа отражает таблица:

Операции		e	C_2	$\sigma_v(Y)$	$\sigma_v(X)$	Тип движения
точки		M_1	M_2	M_3	M_4	
Неприводимые представления	B_1	1	-1	1	-1	T_X, R_Y
	B_2	1	-1	-1	1	T_Y, R_X
	A_1	1	1	1	1	T_Z
	A_2	1	1	-1	-1	R_Z

Произвольное перемещение точки M_1 складывается из составляющих T_X, T_Y, T_Z и описывается векторным представлением, которое приводимо и является суммой неприводимых представлений $B_1 + B_2 + A_1$. Соответственно матрицы, входящие в векторное представление, имеют вид

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Неприводимые представления точечной группы позволяют описать не только поступательное, но и вращательное движение точек, входящих в систему эквивалентных позиций. Пусть точка M_1 вращается вокруг оси Y , т. е. совершает движение R_Y (см.

рис. 2.8.1). При сохранении симметрии C_{2v} точка M_3 должна вращаться в том же направлении, а точки M_2 и M_4 — навстречу. Если считать, что вращению точек M_1 и M_3 соответствует оператор $+1$, а вращению точек M_2 и M_4 — оператор -1 , то получим, что рассматриваемое движение описывается представлением B_1 .

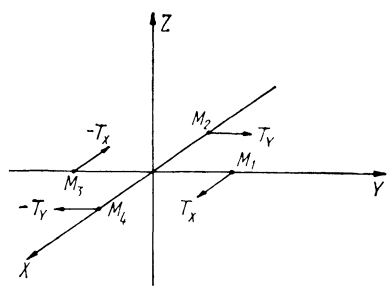


Рис. 2.8.2. Поведение общей системы эквивалентных позиций группы C_4 при поступательном движении вдоль осей X и Y

симметрии C_4 должны сместиться в противоположных направлениях вдоль оси Y (составляющая T_X для двух последних точек равна нулю). Такую ситуацию описывает двумерное представление E , что видно из таблицы:

Операции		e	C_4^1	C_4^2	C_4^3	Тип движения
		M_1	M_2	M_3	M_4	
Представления	E	2	0	-2	0	$(T_X, T_Y), (R_X, R_Y)$
	A	1	1	1	1	T_Z, R_Z
	B	1	-1	1	-1	

Эта таблица отражает и то, что взаимосвязанные движения R_X и R_Y тоже ассоциированы с представлением E , а движение T_Z и R_Z — с представлением A . Векторное представление в данном случае является суммой $E + A$.

Табл. 6 показывает, какие представления описывают поступательное и вращательное движение точек в различных точечных группах симметрии. Отсюда, в частности, видно, что в группах высшей категории движения T_X, T_Y, T_Z связаны между собой; их совокупность описывается трехмерным неприводимым представлением, которое и является векторным представлением группы. Совокупность вращательных движений R_X, R_Y, R_Z здесь также ассоциирована с трехмерным неприводимым представлением.

Рассмотрим теперь движения другого типа — движения, при которых симметрия анализируемой совокупности точек может по-

Представления, описывающие поступательное движение T и вращательное движение R в различных точечных группах

Тип движения	Точечные группы												
	C_2	C_3 и C_4	S_2	S_4	S_6	C_{2h}	C_{3h}	C_{4h}	D_2	D_3 и D_4	C_s	C_{2v}	C_{3v} и C_{4v}
T_X	B	} E	A_u	} E	} E_u	B_u	} E'	} E_u	B_3	} E	A'	B_1	} E
T_Y	B		A_u			B_u			B_2		A'	B_2	
T_Z	A	A	A_u	B	A_u	A_u	A''	A_u	B_1	A_2	A''	A_1	A_1
R_X	B	} E	A_g	} E	} E_g	B_g	} E''	} E_g	B_3	} E	A''	B_2	} E
R_Y	B		A_g			B_g			B_2		A''	B_1	
R_Z	A	A	A_g	A	A_g	A_g	A'	A_g	B_1	A_2	A'	A_2	A_2

Тип движения	Точечные группы												
	D_{2d}	D_{3d}	D_{4d}	D_{2h}	D_{3h}	D_{4h}	T	T_h	T_d	O	O_h	I	I_h
T_X	} E	} E_u	} E_1	B_{3u}	} E'	} E_u	} F	} F_u	} F_2	} F_1	} F_{1u}	} F_1	} F_{1u}
T_Y				B_{2u}									
T_Z	B_2	A_{2u}	B_2	B_{1u}	A_2''	A_{2u}	F	F_u	F_2	F_1	F_{1u}	F_1	F_{1u}
R_X	} E	} E_g	} E_3	B_{3g}	} E''	} E_g	} F	} F_g	} F_1	} F_1	} F_{1g}	} F_1	} F_{1g}
R_Y				B_{2g}									
R_Z	A_2	A_{2g}	A_2	B_{1g}	A_2'	A_{2g}	F	F_g	F_1	F_1	F_{1g}	F_1	F_{1g}

нижаться, но которые тем не менее тоже связаны с неприводимыми представлениями точечной группы. Конкретным примером послужит молекула XeOF_4 , имеющая симметрию C_{4v} и форму тетрагональной пирамиды, внутри которой располагается атом Xe. На рис. 2.8.3 представлены четыре возможных искажения молекулы, которые она претерпевает в процессе внутримолекулярных колебаний. Для ясности рядом показан вид искаженной молекулы в проекции вдоль оси C_4 . В первых двух случаях молекула, утрачивая ось C_4 и две из четырех плоскостей зеркального отражения, приобретает симметрию C_{2v} . Этому соответствуют те неприводимые представления, в которых сохраняющимся симметрическим операциям отвечает единичная матрица, т. е. представления B_1 и B_2 (см. табл. 5). В третьем случае молекула в процессе колебаний сохраняет симметрию C_{4v} ; такое колебательное движение соответствует единичное неприводимое представление A_1 . Наконец, в четвертом случае молекула сохраняет лишь одну из плоскостей симметрии, что отвечает двумерному представлению E .

Рассмотренные случаи колебаний молекулы XeOF_4 представляют собой некоторые из так называемых «мод нормальных

внутримолекулярных колебаний». Каждой моде соответствует определенная частота в колебательном спектре. Число мод нормальных внутримолекулярных колебаний равно числу атомов в молекуле, умноженному на 3 (т. е. на число степеней свободы каждого атома), за вычетом 6 степеней свободы целой молекулы (трех поступательных и трех вращательных) ¹. Так, для молекулы XeOF₄ получаем 6·3—6=12 мод. Все эти моды классифицируются по неприводимым представлениям соответствующей точечной

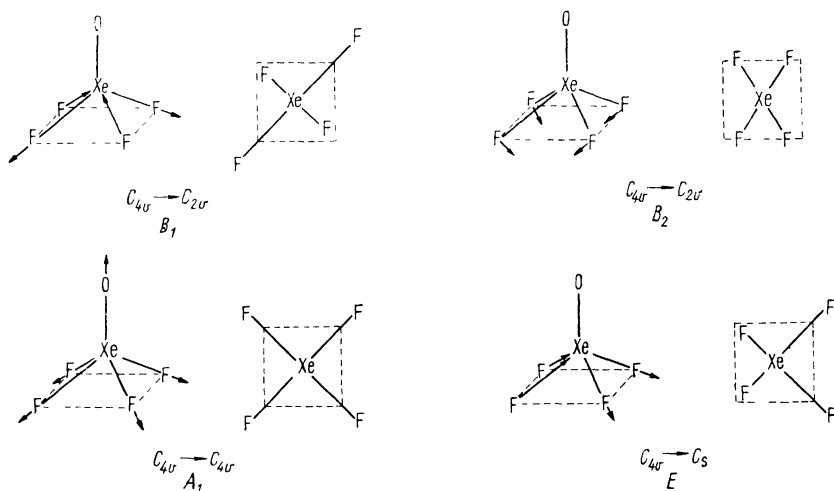


Рис. 2.8.3. Моды нормальных колебаний молекулы XeOF₄

группы. Часто, называя неприводимые представления *типами симметрии*, говорят, что то или иное нормальное колебание имеет соответствующий тип симметрии. Например, колебания, изображенные на рис. 2.8.3, относятся к типам B_1 , B_2 , A_1 и E .

Другие аспекты использования представлений и характеров точечных групп, в частности их использование в квантовой химии молекул, описаны в обширной литературе по применению теории групп в химии.

¹ Вопрос о полном выводе таких мод рассмотрен в книге Г. Я. Любарского, в книге Р. Хохштрассера, а также в книге А. Пуле и Ж.-П. Матье (см. список рекомендованной литературы).

ГРУППЫ ТРАНСЛЯЦИЙ

3.1. ТРАНСЛЯЦИИ, РЕШЕТКА И ПАРАЛЛЕЛЕПИПЕДЫ ПОВТОРЯЕМОСТИ

Трансляцией называется симметрическая операция, представляющая собой поступательное перемещение (сдвиг) на величину некоторого вектора \mathbf{t} . Такая операция содержится в группе симметрии синусоиды; действительно, при сдвиге на величину периода синусоида совмещается сама с собой. Трансляция присуща также всякой идеальной кристаллической структуре.

Вектор \mathbf{t} тоже часто называют трансляцией, и мы будем употреблять этот термин и в таком смысле. Характерным свойством вектора \mathbf{t} является то, что, перемещая его относительно рассматриваемой фигуры параллельно самому себе, мы всегда должны находить в его концах эквивалентные точки.

Мысленно представив себе структуру NaCl (рис. 3.1.1) бесконечной можно убедиться, что всякий вектор, соединяющий в этой структуре два одноименных атома, есть трансляция; сдвиг на величину такого вектора приводит к самосовмещению структуры. Однако подобная ситуация встречается редко — лишь в некоторых простейших структурах. Гораздо чаще далеко не всякий вектор, который соединяет атомы одного элемента, называется трансляцией. Ниже мы встретимся с многочисленными примерами такого рода.

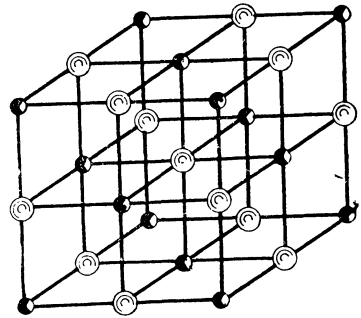


Рис. 3.1.1. Кристаллическая структура NaCl

Совокупность трансляций, присущих какой-либо фигуре, называется *группой трансляций*. Ее можно рассматривать как группу симметрических операций или как группу векторов (эти две группы изоморфны). Групповое действие сводится к сложению векторов, которое, разумеется, ассоциативно; единичный элемент группы — вектор, равный нулю. Всякому входящему в группу трансляций вектору \mathbf{t} соответствует равный по величине и противоположный по направлению вектор $-\mathbf{t}$, также входящий в эту группу. Для простоты будем считать, что все содержащиеся в группе векторы исходят из одной точки (начало координат).

Группы трансляций могут быть непрерывными и дискретными. Группа векторов называется *дискретной*, если существует поло-

жительное число s , такое, что всякий ненулевой вектор группы по модулю больше s . В дальнейшем нас будут интересовать только дискретные группы трансляций.

Если все векторы, входящие в группу трансляций, направлены вдоль одной прямой, группа называется одномерной; если они лежат в одной плоскости, группа называется двумерной; если среди векторов найдутся три некопланарных (не лежащих в одной плоскости), группа называется трехмерной. Применительно к кристаллическим структурам для нас будут в первую очередь важны трехмерные группы, но пока рассмотрим детальной двумерные дискретные группы трансляций, преимуществом которых является их наглядность.

Основное свойство таких групп определяется следующей теоремой: всякая дискретная двумерная группа трансляций T содержит два вектора t_{10} и t_{01} , таких, что любой ее вектор t_{mn} может быть представлен в виде $t_{mn} = mt_{10} + nt_{01}$, где m и n — целые числа.

Доказательство. Выберем в группе T какой-либо ненулевой вектор так, чтобы это был кратчайший из векторов, параллельных некоторой прямой. Обозначим его t_{10} (рис. 3.1.2). В качестве вектора t_{01} выберем один из векторов, имеющих минимальную проекцию на направление, перпендикулярное t_{10} . Очевидно, что кроме нуль-вектора и векторов t_{10} , t_{01} , $t_{10} + t_{01}$ ни один вектор группы T не оканчивается внутри или на границе параллелограмма, построенного на векторах t_{10} и t_{01} . Разложим какой-либо вектор t_{mn} по векторам t_{10} и t_{01} : $t_{mn} = \mu t_{10} + \nu t_{01}$. Обозначим через μ' и ν' наибольшие целые числа, не превышающие μ и ν соответственно. Ясно, что вектор $t_{m'n'} = \mu' t_{10} + \nu' t_{01}$ принадлежит группе T . Следовательно, вектор $t_{mn} - t_{m'n'} = (\mu - \mu') t_{10} + (\nu - \nu') t_{01}$ также содержится в группе T . Числа $\mu - \mu'$ и $\nu - \nu'$ меньше единицы. Если хотя бы одно из них не равно нулю, то вектор $t_{mn} - t_{m'n'}$ оканчивается внутри или на границе параллелограмма, построенного на векторах t_{10} и t_{01} , что невозможно. Отсюда вытекает, что μ и ν — целые числа.

Доказанная теорема устанавливает решетчатое строение группы T . Заполним плоскость параллелограммами, стороны каждого из которых равны t_{10} и t_{01} , так, как это показано на рис. 3.1.3. Обозначим вершины параллелограммов символами A_{mn} . Согласно

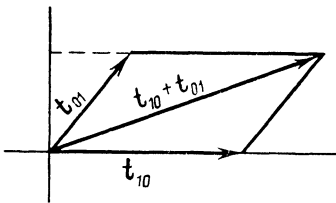


Рис. 3.1.2. К доказательству теоремы о решетчатом строении группы трансляций

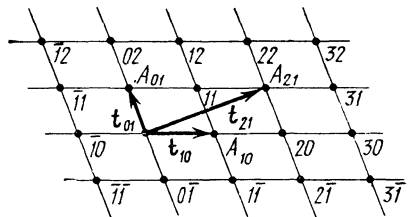


Рис. 3.1.3. Взаимно однозначное соответствие трансляций и узлов решетки

доказанной теореме всякий вектор t_{mn} , принадлежащий T , должен оканчиваться в соответствующей точке A_{mn} . Справедливо и обратное утверждение: каждой вершине A_{mn} отвечает некоторый вектор

t_{mn} , входящий в группу T . Совокупность точек A_{mn} называется *решеткой* (или *узловой сеткой*), соответствующей данной группе T , а сами точки A_{mn} — *узлами* этой решетки. Числа m и n называются *индексами* трансляций и узлов. На рис. 3.1.3 приведены примеры таких индексов (если индекс отрицателен, знак «минус» записывают над ним).

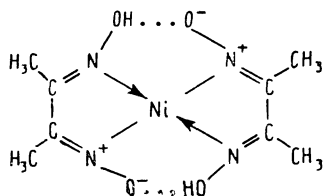
Векторы t_{10} и t_{01} будем называть *основными* (или *базисными*) векторами группы T . Пара этих векторов образует *репер* (или *базис*) решетки. Выбор базисных векторов можно осуществить по-разному. Во всякой двумерной дискретной группе трансляций присутствует бесчисленное множество пар векторов, способных сыграть роль основных (приведенное доказательство указывает возможные способы выбора базисных векторов). Но вид узловой сетки, соответствующей данной группе T , не зависит от выбора репера. С другой стороны, каждой узловой сетке соответствует вполне определенная группа T : совокупность входящих в эту группу векторов нетрудно получить, приняв некоторый узел за начало координат и соединив его с прочими узлами. Таким образом, между множеством двумерных дискретных групп трансляций и множеством решетчатых узловых сеток существует взаимно однозначное соответствие; узловая сетка является точным геометрическим образом группы T .

Всякий параллелограмм, построенный на двух трансляциях, называется *параллелограммом повторяемости*. Такие параллелограммы делятся на два типа: *примитивные* и *непримитивные*. Примитивным называется параллелограмм повторяемости, построенный на базисных векторах; он содержит узлы решетки только в вершинах. Поскольку выбор базисных векторов можно осуществить множеством способов, примитивный параллелограмм повторяемости данной группы T может быть разным. На рис. 3.1.4 показано несколько вариантов выбора примитивного параллелограмма, показаны также некоторые непримитивные параллелограммы повторяемости.

Остановимся на одном из возможных способов выбора примитивного параллелограмма повторяемости для данной группы T (для данной узловой сетки) и заполним плоскость такими параллелограммами (рис. 3.1.5). Затем, оставив узловую сетку неподвижной, несколько сместим систему параллелограммов. Очевидно, что внутри каждого параллелограмма окажется лишь один узел. Точно такой же результат получится при всяком другом выборе примитивного параллелограмма повторяемости. Отсюда вытекает, что площадь S_0 любого примитивного параллелограмма данной группы T одинакова.

Непримитивные параллелограммы повторяемости содержат узлы не только в своих вершинах, и площадь такого параллелограмма всегда равна kS_0 , где k — число узлов, приходящихся на один параллелограмм. Таким образом, площадь непримитивного параллелограмма кратна площади примитивного параллелограмма повторяемости.

Обратимся к конкретному примеру. На рис. 3.1.6 показано строение молекулярных слоев, присутствующих в кристаллах внутримолекулярного соединения — диметилглиоксимата никеля, структурная формула которого имеет вид



Молекулы этого вещества имеют плоское строение (из плоскости выходят лишь некоторые атомы Н метильных групп, для простоты

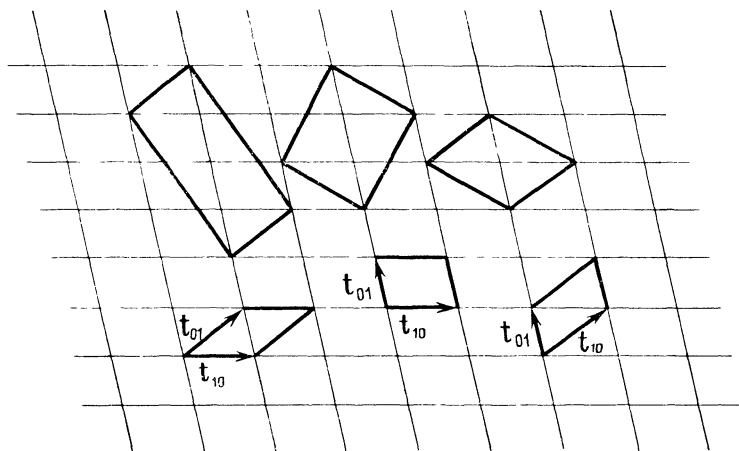


Рис. 3.1.4. Прimitives и непрimitives параллелограммы повторяемости

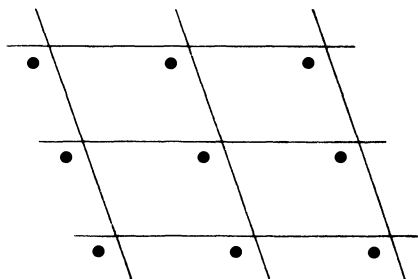


Рис. 3.1.5. На любой primitive параллелограмм повторяемости приходится один узел решетки

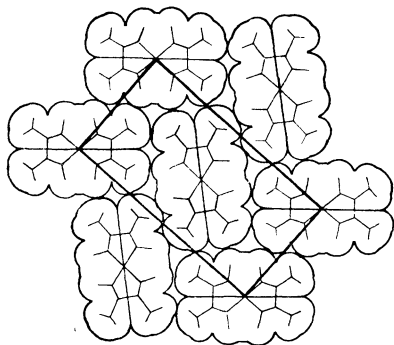


Рис. 3.1.6. Строение плоских молекулярных слоев в кристаллах диметилглиоксимата никеля

этим можно пренебречь). В кристаллах плоскости молекул совпадают с плоскостями изображенных на рисунке слоев. Группа симметрии такого слоя включает в себя определенную двумерную группу трансляций — решетку, которая выделена на рисунке.

Отметим особо два обстоятельства. Во-первых, в принципе начало координат (узел 00) можно выбрать где угодно. Это значит, что система узлов может смещаться относительно рассматриваемого расположения, но лишь как жестко фиксированное целое. Во-вторых, если выбрать начало координат в одном из атомов Ni (такой выбор наиболее удобен), то лишь половина атомов Ni окажется в узлах решетки. Это связано с тем, что в слое присутствуют молекулы с разной ориентацией.

Приведенный пример позволяет почувствовать принципиальную разницу между понятиями «кристаллической структуры» и «кристаллической решетки». Первое отвечает конкретному расположению атомов в веществе, второе — математическая абстракция, определяемая совокупностью присутствующих трансляций. Если из рассматриваемого слоя мысленно удалить половину молекул, оставив лишь молекулы с одинаковой ориентацией, решетка останется прежней, хотя структура слоя, конечно, будет уже другой.

Сделанные выше выводы нетрудно распространить и на трехмерные дискретные группы трансляций. Для таких групп будет справедлива теорема: всякая дискретная трехмерная группа трансляций T содержит три вектора \mathbf{t}_{100} , \mathbf{t}_{010} и \mathbf{t}_{001} , таких, что любой ее вектор \mathbf{t}_{mnp} может быть представлен в виде $\mathbf{t}_{mnp} = m\mathbf{t}_{100} + n\mathbf{t}_{010} + p\mathbf{t}_{001}$, где m , n и p — целые числа.

На трех векторах, удовлетворяющих условию теоремы, можно построить *примитивный параллелепипед повторяемости*. Выбор базиса, т. е. тройки основных векторов, и соответственно примитивного параллелепипеда неоднозначен, однако объем такого параллелепипеда не зависит от способа выбора базисных векторов. Вершины примитивных параллелепипедов, заполняющих трехмерное пространство, образуют решетчатую систему узлов A_{mnp} (с индексами mnp). В каждом узле A_{mnp} заканчивается вектор \mathbf{t}_{mnp} , исходящий из начала координат — узла 000. Всякое трехмерное периодическое расположение (например, идеальная кристаллическая структура) характеризуется некоторой группой трансляций и соответствующей ей решеткой, инвариантной относительно выбора трехмерного репера.

Тесная связь — взаимно однозначное соответствие — между совокупностью трансляций и системой узлов позволяет нам употреблять термин «решетка» в двойном смысле, обозначая им первое и второе.

На каждый примитивный параллелепипед приходится один узел решетки. *Непримитивные параллелепипеды повторяемости* содержат узлы не только в своих вершинах. На такой параллелепипед приходится k узлов ($k > 1$), и его объем в k раз больше объема примитивного параллелепипеда.

3.2. СИММЕТРИЯ РЕШЕТКИ

Представим совокупность трансляций, составляющих некоторую трехмерную группу T , в виде пучка векторов, исходящих из начала координат. Поскольку такая фигура имеет особенную неповторяющуюся точку, ее симметрия может быть описана точечной группой. Будем считать, что эта группа выражает «симметрию решетки», и назовем ее группой K .

Выясним, какой может быть группа K . Для решения этого исключительно важного вопроса потребуются ряд теорем.

Теорема 1. Группа K содержит центр инверсии. Это вытекает из того, что наряду со всяким вектором \mathbf{t} группа T содержит вектор $-\mathbf{t}$.

Теорема 2. Группа K не содержит осей симметрии (поворотных и инверсионных) пятого, седьмого и более высоких порядков и может содержать оси второго, третьего, четвертого и шестого порядков.

Доказательство. Если K содержит ось n (или \bar{n}), где $n \geq 2$, то хотя бы одна трансляция группы T перпендикулярна этой оси. Действительно, пусть вектор \mathbf{t}_1 , входящий в T , не параллелен n (или \bar{n}). Под действием операции n (или \bar{n}) \mathbf{t}_1 преобразуется в \mathbf{t}_2 . Очевидно, вектор $\mathbf{t}_1 - \mathbf{t}_2$ (или $\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2$) принадлежит T и перпендикулярен n (или \bar{n}).

Пусть \mathbf{t}_0 — кратчайшая из трансляций, принадлежащих T и перпендикулярных оси n ; будем считать, что \mathbf{t}_0 исходит из узла A_1 , лежащего на оси $n_{(1)}$ и определяет узловой ряд $A_1 A_2$ (рис. 3.2.1, a ; подразумевается, что ось $n_{(1)}$ перпен-

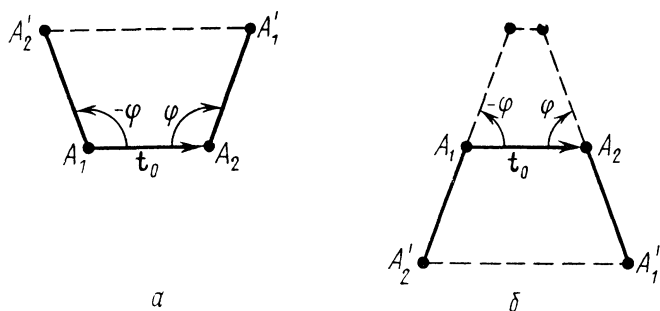


Рис. 3.2.1. К доказательству теоремы о порядках осей, допустимых для группы K :

a — случай поворотных осей, b — случай инверсионных осей

дикулярна плоскости чертежа). Через узел A_2 проходит ось $n_{(2)}$, аналогичная оси $n_{(1)}$ и параллельная ей. Под действием операции $n_{(2)}$ узел A_1 преобразуется в узел A_1' ; под действием операции, обратной по отношению к $n_{(1)}$, узел A_2 преобразуется в A_2' . Очевидно, что отрезок $A_1'A_2'$ параллелен отрезку A_1A_2 и, следовательно, узловой ряд $A_1'A_2'$ идентичен узловому ряду A_1A_2 . Отсюда вытекает $A_1'A_2' = m\mathbf{t}_0$, где m — целое число. С другой стороны, из рис. 3.2.1, a ясно, что $A_1'A_2' = \mathbf{t}_0 - 2\mathbf{t}_0 \cos \varphi$. Следовательно, $m\mathbf{t}_0 = \mathbf{t}_0 - 2\mathbf{t}_0 \cos \varphi$ и $\cos \varphi = \frac{1-m}{2}$. Поэтому

m может принимать лишь следующие значения: $-1, 0, 1, 2, 3$. Тогда $\varphi=0^\circ, 60^\circ, 90^\circ, 120^\circ, 180^\circ$, и порядок поворотной оси соответственно может быть равен $1, 6, 4, 3$ или 2 .

Если через узлы A_1 и A_2 проходят инверсионные оси \bar{n} , то, используя построение, показанное на рис. 3.2.1, б, аналогичным способом получим соотношения $mt_0=t_0+2t_0\cos\varphi$ и $\cos\varphi=\frac{m-1}{2}$, что дает те же допустимые порядки осей

Теорема 3. Если группа K содержит подгруппу C_n , где $n=3, 4, 6$, то она содержит и подгруппу C_{nv} .

Доказательство. Пусть ось n проходит через узел O , а OA — кратчайшая из трансляций, перпендикулярных к этой оси (рис. 3.2.2). Размножим OA действием оси n и построим соответствующую узловую сетку (совокупность узлов, обозначенных кружками, на рис. 3.2.2). При $n=4$ эта сетка состоит из квадратов,

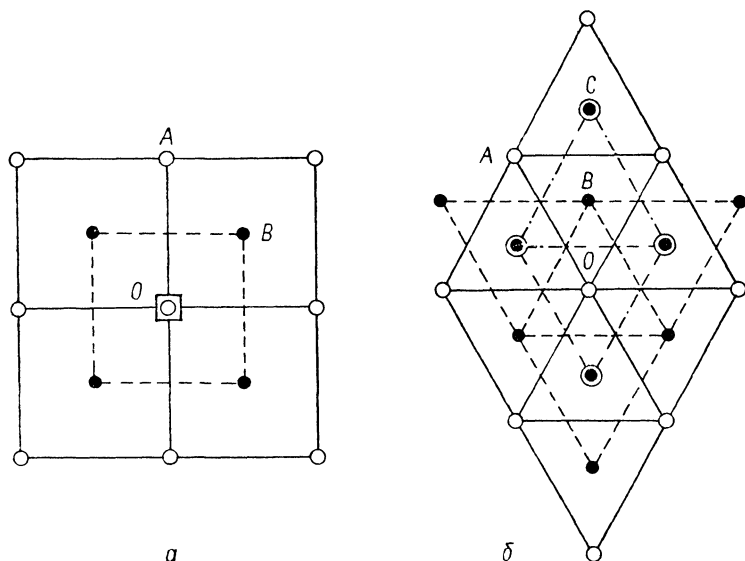


Рис. 3.2.2. К доказательству теоремы о наличии вертикальных плоскостей симметрии в решетках с осями высшего порядка: а — случай $n=4$, б — случай $n=6$ или 3

при $n=3$ или 6 — из равносторонних треугольников. Пространственная узловая решетка представляет собой совокупность идентичных параллельных и равноотстоящих сеток, и группа симметрии каждой из этих сеток должна включать в себя исходную ось n . Следовательно, при $n=4$ сетка, ближайшая к исходной, может занимать лишь одно из двух положений: а) она будет точно проектироваться на исходную сетку, что приводит к решетке, состоящей из прямых квадратных призм, б) она займет положение, показанное на рис. 3.2.2, а штриховыми линиями; поскольку вектор OB — это трансляция, следующая (третья) сетка будет опять-таки проектироваться на исходную и снова получится решетка, сложенная из прямых квадратных призм, но с дополнительными узлами в их центрах. При $n=6$ соседняя сетка обязательно должна проектироваться на исходную, что даст решетку, образованную правильными трехгранными призмами (параллелепипед повторяемости можно выбрать в виде прямой призмы, в основании ко-

торой лежит ромб с углом 120°). Наконец, при $n=3$ смежная сетка расположится так, как это показано на рис. 3.2.2, б штриховыми линиями, следующая (третья) сетка займет положение, изображенное штрих-пунктирными линиями, и лишь четвертая сетка будет проектироваться на исходную. Возникновение описанной узловой решетки обусловлено тем, что вектор OB — это трансляция, порождающая узловой ряд OB . Здесь присутствуют такие же параллелепипеды повторяемости, как и в предыдущем случае, но с двумя дополнительными узлами на объемной диагонали. Все построенные решетки имеют n вертикальных плоскостей симметрии, проходящих под соответствующими углами через исходные оси n , что и требовалось доказать.

Приведенное доказательство можно было бы упростить, опустив детальное описание возникающих решеток, однако это описание будет полезно для нас в дальнейшем.

Из множества точечных групп лишь семь удовлетворяют требованиям всех трех сформулированных теорем, а именно группы: $\bar{1}$, $2/m$, mmm , $4/m\bar{3}m$, $\bar{3}m$, $6/m\bar{3}m$, $m\bar{3}m$. Только такую симметрию может иметь пучок трансляций T . Соответственно только эти группы, называемые *голоэдрическими*, могут описывать симметрию трехмерной узловой решетки (если один из узлов этой решетки — начало координат — считать особенной точкой).

3.3. КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ КООРДИНАТ

В настоящем разделе нам предстоит познакомиться с так называемыми *кристаллографическими координатными системами*, которые имеют существенные преимущества при описании строения и свойств кристаллов. Такие оси координат направляют *по узловым рядам* с учетом симметрии решетки, причем каждой из голоэдрических групп K удастся приписать специфическую естественную систему координат. Но прежде чем перейти к описанию таких систем, нам будет необходимо ввести некоторые важные понятия.

Направление в трехмерной решетке, по которому проходит ось n или \bar{n} с порядком $n > 1$, называется *особым*. Такие направления обладают двумя важными свойствами:

- 1) вдоль особого направления всегда проходит узловой ряд,
- 2) перпендикулярно особому направлению всегда располагается узловая сетка.

Действительно, выберем на поворотной оси n начало координат (узел A_1) и рассмотрим произвольную трансляцию A_1A_2 (рис. 3.3.1). Размножив эту трансляцию действием оси, получим трансляции A_1A_3 , A_1A_4 , ..., A_1A_{n+1} . Очевидно, что сумма этих равных по длине и равнонаклонных по отношению к оси n векторов есть трансляция, направленная вдоль оси и порождающая узловой ряд. Поскольку инверсионные оси $\bar{3}$, $\bar{4}$ и $\bar{6}$ содержат в себе поворотные оси 3, 2 и 3 соответственно, остается рассмотреть случай $\bar{2}$, т. е. установить, что в решетке всегда найдется узловой ряд, перпендикулярный плоскости m . Но всякая пара узлов, связанных отражением в плоскости, дает трансляцию, которая перпендикулярна к этой плоскости, а следовательно, и искомый узловой ряд. Итак, первое свойство особых направлений доказано.

Существование узловой сетки, перпендикулярной оси n с $n \geq 3$, вытекает из доказательства теоремы 3 предыдущего раздела. Для анализа случая $n=2$ обратимся к рис. 3.3.2, *а*. Пусть ось 2 и произвольный узел A_1 лежат в плоскости чертежа, а A_3 — какой-либо из узлов, не лежащих в плоскости чертежа. Действие оси 2 порождает узлы A_2 и A_4 и соответственно трансляции A_1A_2 и A_3A_4 , перпендикулярные этой оси; отложив их от общего начала координат, можно построить искомую узловую сетку. Как и при доказательстве первого свойства, из инверсионных осей подлежит рассмотрению только ось $\bar{2}$, т. е. требуется доказать, что параллельно плоскости m проходит некоторая узловая сетка. Выберем начало координат (узел A_1) на плоскости m (рис. 3.3.2, *б*). Рассмотрим две любые не лежащие в плоскости m трансляции A_1A_2 и A_1A_3 . После отражения в плоскости вектор A_1A_2 перейдет в A_1A_4 , а вектор A_1A_3 — в A_1A_5 . Суммы связанных зеркальным отражением векторов — это две трансляции, лежащие в плоскости m ; они позволяют построить нужную узловую сетку.

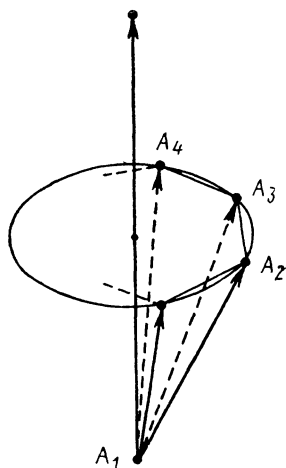


Рис. 3.3.1. К доказательству существования узлового ряда, проходящего вдоль особого направления

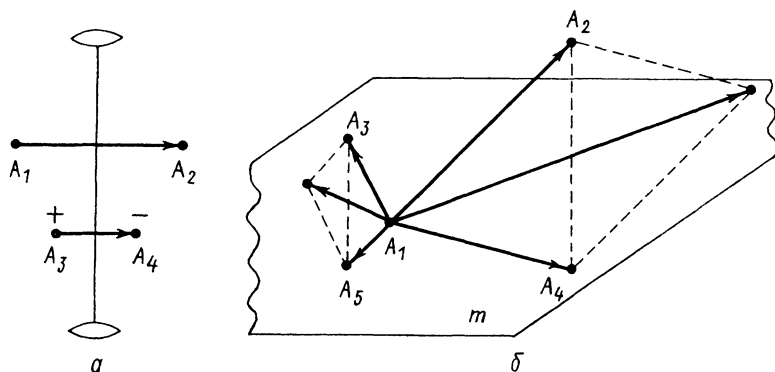


Рис. 3.3.2. К доказательству существования узловой сетки, перпендикулярной особому направлению:
а — случай оси 2, *б* — случай оси $\bar{2}$

Теперь обратимся непосредственно к кристаллографическим системам координат. Их выбирают в соответствии с правилами, которые приведены ниже. Базис такой системы составляет тройка некопланарных векторов \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , представляющих собой кратчайшие трансляции по соответствующим осям. Совокупность векторов \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} и противоположных им векторов $-\mathbf{a}$, $-\mathbf{b}$, $-\mathbf{c}$ образует

координатный крест¹, который характеризуется шестью параметрами; это отрезки a , b , c и три угла $\alpha = \widehat{b, c}$, $\beta = \widehat{a, c}$, $\gamma = \widehat{a, b}$. Параллелепипед повторяемости, построенный на кратчайших трансляциях по кристаллографическим осям координат, т. е. на координатных векторах \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , называется элементарной ячейкой. Параметры координатного креста в то же время являются параметрами ячейки.

Существенное обстоятельство заключается в том, что координатные векторы \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} часто не являются базисными векторами решетки; тогда элементарная ячейка оказывается непримитивным параллелепипедом повторяемости и содержит узлы решетки не только в своих вершинах.

Кристаллографические оси координат выбирают в соответствии со следующими правилами.

1. Координатный крест должен быть *инвариантен* относительно группы K , т. е. всеми операциями этой группы должен превращаться сам в себя. Это главное и обязательное условие, обеспечивающее основные преимущества кристаллографических координатных систем.

2. Если первое правило не приводит к однозначному выбору координатной системы, предпочтительным следует считать тот вариант, при котором оси координат проходят по особым направлениям (при наличии таковых).

3. Если же и второе правило не приводит к однозначному решению, оси координат выбирают так, чтобы элементарная ячейка имела минимальный объем (разумеется, при одновременном соблюдении предыдущих правил).

Опираясь на сформулированные положения, рассмотрим вид координатного креста и соответственно элементарной ячейки для каждого из семи случаев симметрии решетки.

В решетке, имеющей симметрию $\bar{1}$, особых направлений нет, и любой узловой ряд может стать кристаллографической координатной осью. Любые три некомпланарные трансляции дают инвариантный крест. Единственное ограничение — минимальный объем элементарной ячейки, которая, следовательно, должна быть примитивной (рис. 3.3.3). Такая координатная система называется *триклинной*. Название связано с тем, что углы α , β , γ в этом случае, вообще говоря, не прямые. Соответственно, решетка с симметрией $\bar{1}$ и ячейка, обычно представляющая собой косоугольный параллелепипед, тоже называются триклинными.

Если решетка имеет симметрию $2/m$, координатный крест будет инвариантен в том и только том случае, когда одна из кристаллографических осей совмещена с единственным особым направлением, т. е. с осью 2, а две другие расположены в перпендикулярной узловой сетке. Обычно с осью 2 совмещают координатную

¹ Несколько иначе выглядит координатный крест для голоэдрических групп $\bar{3}m$ и $6/mmm$. Подробнее об этом сказано ниже.

ось Z (или ось Y). Тогда на параметры координатного креста (рис. 3.3.4) накладывается условие $\alpha = \beta = 90^\circ$ (или $\alpha = \gamma = 90^\circ$). Требование минимума объема ячейки приводит к тому, что параллелограмм, построенный на векторах \mathbf{a} и \mathbf{b} (или \mathbf{a} и \mathbf{c}), должен быть примитивным, но ячейка в целом, как будет показано в следующем разделе, может оказаться непримитивной. Поскольку один из углов между осями, вообще говоря, не прямой, эта координатная система (а также соответствующая ячейка и решетка с симметрией $2/m$) называется *моноклинной*¹.

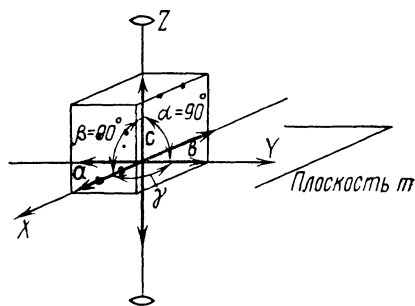
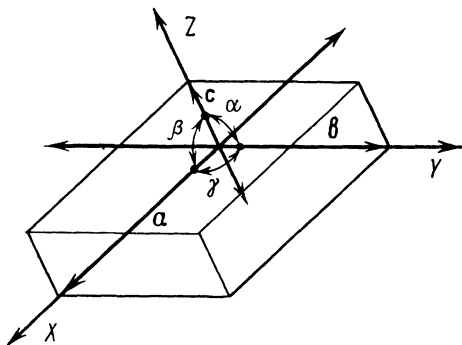


Рис. 3.3.3. Триклинная система координат и триклинная ячейка

Рис. 3.3.4. Моноклинная система координат и моноклинная ячейка

В решетке симметрии mmm присутствуют три особых направления — взаимно перпендикулярные оси 2. По ним и направляют кристаллографические оси, что дает инвариантный координатный крест с $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (рис. 3.3.5). Такая система координат называется *ортогональной*².

Решетка симметрии $4/mmm$ содержит пять особых направлений: ось 4 и четыре попарно эквивалентные оси 2 в перпендикулярной к ней плоскости (рис. 1.3.3). Вдоль оси 4 направляют координатную ось Z . В качестве осей X и Y нужно выбрать ту пару эквивалентных осей 2, которая обеспечивает примитивность параллелограмма, построенного на векторах \mathbf{a} и \mathbf{b} (рис. 3.3.6). Поскольку эти оси 2 связаны осью 4, параметры a и b равны, что в сочетании с условием $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ определяет форму элементарной ячейки. Координатная система называется *тетрагональной*.

Особая ситуация возникает в решетке с симметрией $\bar{3}m$. Здесь есть четыре особых направления: ось 3 и три перпендикулярные к ней эквивалентные оси 2 (рис. 1.3.7, б). Инвариантный координатный крест можно получить лишь при видоизменении его стандартной формы, причем в координатную систему войдут четыре

¹ Заметим, что и в последующих случаях название координатной системы переносится на соответствующую ей решетку и ячейку.

² Эту координатную систему без достаточных оснований часто называют «ромбической».

оси (рис. 3.3.7, а): X, Y, U, Z , из которых три первые направлены вдоль осей 2, а последняя — вдоль оси 3. Однако для описания положения точки в пространстве достаточно трех осей; поэтому ось U практически не используют, а элементарную ячейку строят, как обычно, на координатных осях X, Y, Z . Параметры ячейки

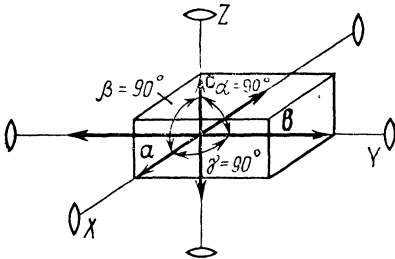


Рис. 3.3.5. Ортогональная (ромбическая) система координат и ортогональная ячейка

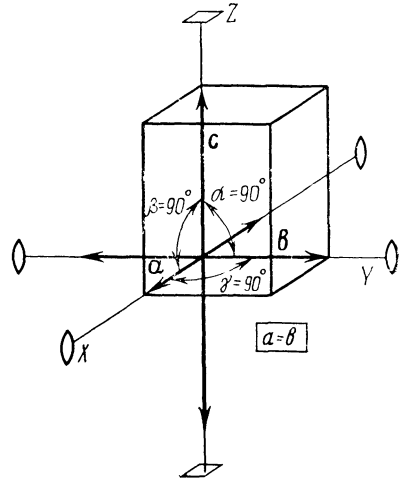


Рис. 3.3.6. Тетрагональная система координат и тетрагональная ячейка

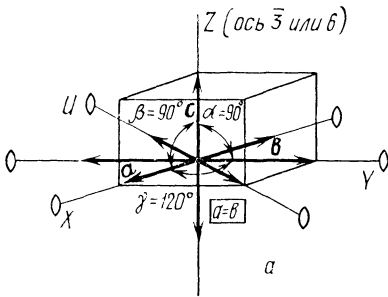
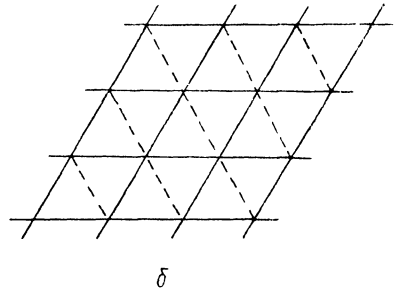


Рис. 3.3.7. Гексагональная система координат и гексагональная ячейка: а — координатный крест, б — расположение ячеек в решетке (проекции вдоль оси Z)



подчиняются условиям: $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $a = b$. Эта координатная система называется *гексагональной*. Название обусловлено тем, что в узловой сетке, параллельной плоскости XU , можно выделить систему правильных шестиугольников (гексагонов) (рис. 3.3.7, б). Модели кристаллических структур с такой координатной системой удобно представлять в форме гексагональных призм (примеры см в разделе 3.5).

Точно такая же система координат соответствует решетке с симметрией $6/m\bar{m}m$, в которой присутствует семь особых направлений: ось 6 и шесть перпендикулярных к ней осей 2, составляющих две тройки эквивалентных осей. Вдоль оси 6 направляют координатную ось Z ; в качестве осей X, Y, U выбирают одну из троек осей второго порядка. Элементарная ячейка имеет ту же форму, что и для решетки симметрии $\bar{3}m$.

Наконец, в решетке с симметрией $m\bar{3}m$ инвариантный координатный крест получается в том и только том случае, когда кристаллографические оси совмещены с тремя взаимно перпендикулярными осями четвертого порядка (рис. 3.3.8). Поскольку эти три оси 4 эквивалентны (они связаны осями третьего порядка), ячейка имеет форму куба, т. е. $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $a = b = c$. Такая кристаллографическая система называется *кубической*.

Таким образом, семи голоэдрическим группам, описывающим симметрию различных решеток, отвечает шесть координатных систем, которые перечислены в табл. 7. Отметим, что для решеток с симметрией $m\bar{3}m$, $\bar{3}m$,

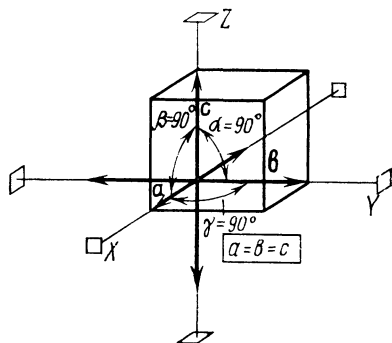


Рис. 3.3.8. Кубическая система координат и кубическая ячейка

$4/m\bar{m}m$ и $m\bar{3}m$ кристаллографическая система координат выбирается однозначно. В решетке симметрии $6/m\bar{m}m$ возможны два эквивалентных способа выбора координатных осей. В решетках, описываемых группами $\bar{1}$ и $2/m$, кристаллографические оси координат можно выбрать многими способами.

Таблица 7

Координатные системы кристаллов

Симметрия решетки	Условия, налагаемые на параметры ячейки	Название координатной системы (решетки, ячейки)
$\bar{1}$	—	триклинная
$2/m$	$\alpha = \beta = 90^\circ$	моноклинная
$m\bar{m}m$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	ортогональная
$4/m\bar{m}m$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, a = b$	тетрагональная
$\bar{3}m$	} $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ, a = b$	гексагональная
$6/m\bar{m}m$		
$m\bar{3}m$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, a = b = c$	кубическая

В следующем разделе нам потребуются данные о координатных системах двумерных решеток (потребность в них вообще возникает достаточно часто). Поэтому проведем аналогичный анализ и для двумерных групп T .

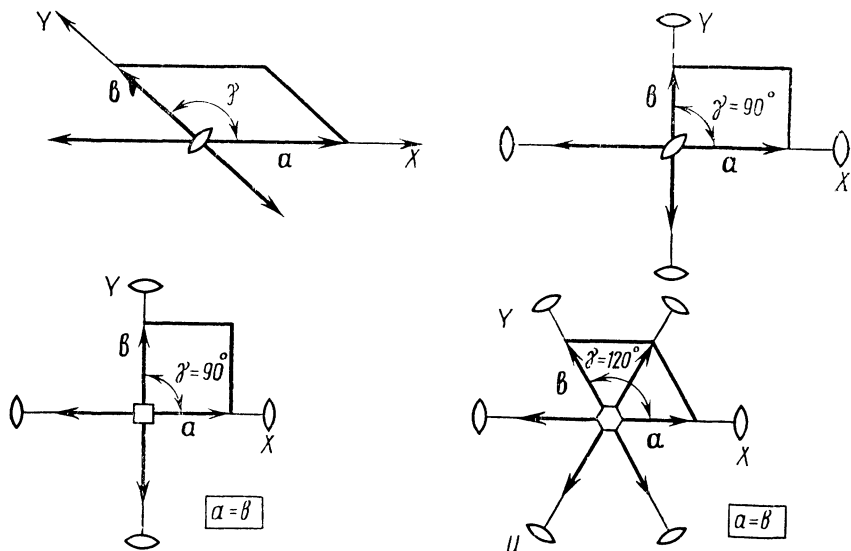


Рис. 3.3.9. Координатные системы и ячейки узловых сеток

Сначала рассмотрим симметрию узловых сеток. Здесь можно было бы воспользоваться двумерными точечными группами, однако, коль скоро они не фигурировали в нашем изложении, будем по-прежнему пользоваться трехмерными группами, считая, что с узловой сеткой всегда совмещена плоскость m .

Очевидно, что для двумерного пучка трансляций справедливы теоремы, сформулированные в разделе 3.2. Но если в трехмерном случае эти теоремы приводят к семи голоэдрическим точечным группам, то применительно к двумерным узловым сеткам некоторые из этих групп следует исключить. Прежде всего нужно отбросить группу $\bar{1}$, как не содержащую плоскости m . Кроме того, отпадает группа $\bar{3}m$. Действительно, ось 3 может быть ориентирована только перпендикулярно узловой сетке. Но в группе $\bar{3}m$ нет плоскости m , перпендикулярной оси $\bar{3}$. Очевидно, что к узловой сетке неприменима и группа $m\bar{3}m$. Таким образом, симметрия двумерной решетки описывается только группами $2/m$, mmm , $4/mmm$ и $6/mmm$ (голоэдрические группы K для двумерного случая).

Теперь выберем в двумерных решетках кристаллографические координатные системы подобно тому, как это было сделано для

трехмерного случая. Естественно, здесь мы имеем дело с двумерным координатным крестом, содержащим векторы \mathbf{a} , \mathbf{b} , $-\mathbf{a}$, $-\mathbf{b}$, и двумерной ячейкой, характеризующейся параметрами a , b и γ . Правила выбора кристаллографических осей остаются прежними с той лишь разницей, что требование минимума объема ячейки заменяется требованием минимума ее площади. Конечный результат представлен в следующей таблице:

Симметрия решетке	Условия, налагаемые на параметры ячейки	Название координатной системы (решетки, ячейки)
$2/m$ mmm $4/mmm$ $6/mmm$	<p style="text-align: center;">—</p> $\gamma = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ, a = b$ $\gamma = 120^\circ, a = b$	косоугольная ортогональная тетрагональная гексагональная

Соответствующие ячейки показаны на рис. 3.3.9.

3.4. ТИПЫ РЕШЕТОК (ТИПЫ БРАВЭ)

Мы приступаем к изложению очень важного вопроса, правильное понимание которого необходимо для каждого, кто имеет дело с кристаллическими структурами. Между тем здесь нередко встречаются характерные ошибки (даже в специальной литературе).

Существует лишь небольшое число типов решеток, их нетрудно перечислить. Это обстоятельство представляет собой точный математический факт. Вместе с тем число возможных кристаллических структур бесконечно, и установление типа решетки, присутствующей в той или иной кристаллической структуре, — нетривиальная задача. Важно помнить, что узел решетки вовсе не адекватен атому (или молекуле) в структуре, о чем красноречиво свидетельствует пример, приведенный на рис. 3.1.6.

В настоящем разделе речь идет только об узлах решетки — это необходимо подчеркнуть, чтобы не сложилось неверное представление, которое впоследствии придется преодолевать. Сначала мы приводим перечень и описание всех типов двумерных и трехмерных решеток, а затем даем последовательный вывод этих типов, который при желании читатель может пропустить. Основной с практической точки зрения вопрос — определение типа решетки в конкретной структуре — пока останется открытым. Частично он будет рассмотрен в следующем разделе, но для окончательного его решения нельзя обойтись без материала, представленного в главе 5. Только в разделе 5.5 будут даны полные рекомендации, позволяющие безошибочно определить тип решетки в каждом конкретном случае.

Две векторные группы трансляций (или две узловые решетки) называются *однотипными*, если они имеют одинаковую голоэдрическую группу симметрии K и если при этом одна из них может

быть преобразована в другую непрерывной деформацией, причем в процессе деформации симметрия пучка векторов должна быть не ниже K . Здесь подразумевается, что деформация состоит в изменении численных значений параметров координатного креста. Соответственно *тип решетки* представляет собой совокупность однотипных решеток. Эти определения справедливы для решеток любой размерности.

Чтобы охарактеризовать тип решетки, необходимо и достаточно указать два ее признака: а) координатную систему, б) тип «центрировки» ячейки.

Мы уже говорили, что элементарная ячейка может быть как примитивной, так и непримитивной. Но если оси координат выбраны правильно, то дополнительные узлы (т. е узлы, не лежащие в вершинах ячейки) возникают лишь в некоторых вполне определенных позициях, и число возможных вариантов невелико. Непримитивные ячейки (и соответствующие решетки) называют также *центрированными*.

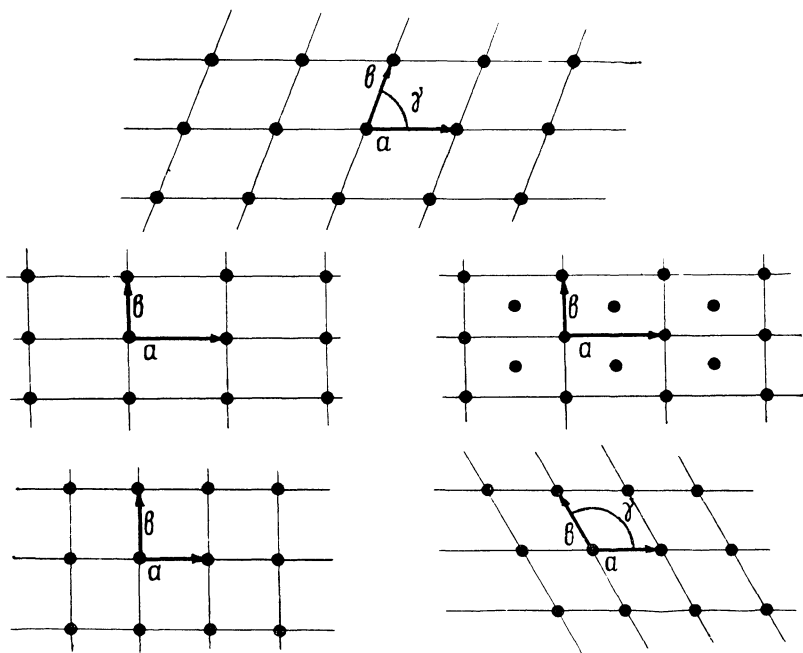


Рис. 3.4.1. Типы узловых сеток

В двумерном случае центрированная ячейка возникает только в ортогональной сетке (рис. 3.4.1). В итоге существуют лишь 5 типов двумерных решеток: 1) косоугольная примитивная, 2) ортогональная примитивная, 3) ортогональная центрированная, 4) тетрагональная примитивная, 5) гексагональная примитивная.

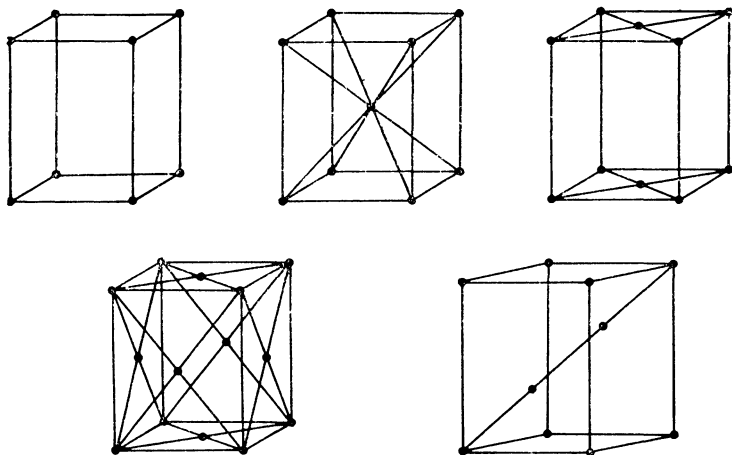


Рис. 3.4.2. Прimitives и центрированные элементарные ячейки

Таблица 8

Возможные способы размещения узлов в элементарной ячейке

Ячейка	Обозначение	Описание
Прimitives	P	узлы только в вершинах ячейки
Объемноцентрированная	I	дополнительный узел в центре объема
Базоцентрированная	$C(A, B)^*$	дополнительные узлы в центрах двух противоположащих граней
Гранецентрированная	F	дополнительные узлы в центрах всех граней
Дважды объемноцентрированная	R	два дополнительных узла на объемной диагонали, делящие эту диагональ на три равных отрезка

* Обозначение C относится к ячейке, у которой центрирована грань ab ; ячейки с дополнительными узлами на гранях bc и ac обозначаются A и B соответственно.

В трехмерном случае возможны различные способы центрировки ячейки (табл. 8 и рис. 3.4.2). Но для каждой голоэдрической группы симметрии решетки реализуются только некоторые из этих вариантов. Так, триклинная ячейка всегда primitives, что уже отмечалось выше; тетрагональная ячейка может быть primitives и объемноцентрированной; дважды объемноцентрированная ячейка возникает только при симметрии решетки $\bar{3}m$. Полный перечень типов решетки (или, что то же, типов ячейки) таков:

Координатная система	Способ центрировки
Триклинная	P
Моноклинная	$P, A(B)$
Ортогональная	$P, I, C(A, B), F$
Тетрагональная	P, I
Гексагональная	P, R
Кубическая	P, I, F

Таким образом, существует 14 типов трехмерных решеток (соответствующие ячейки изображены на рис. 3.4.3). Эти типы носят имя французского кристаллографа О. Бравэ, который нашел их в 1848 г.

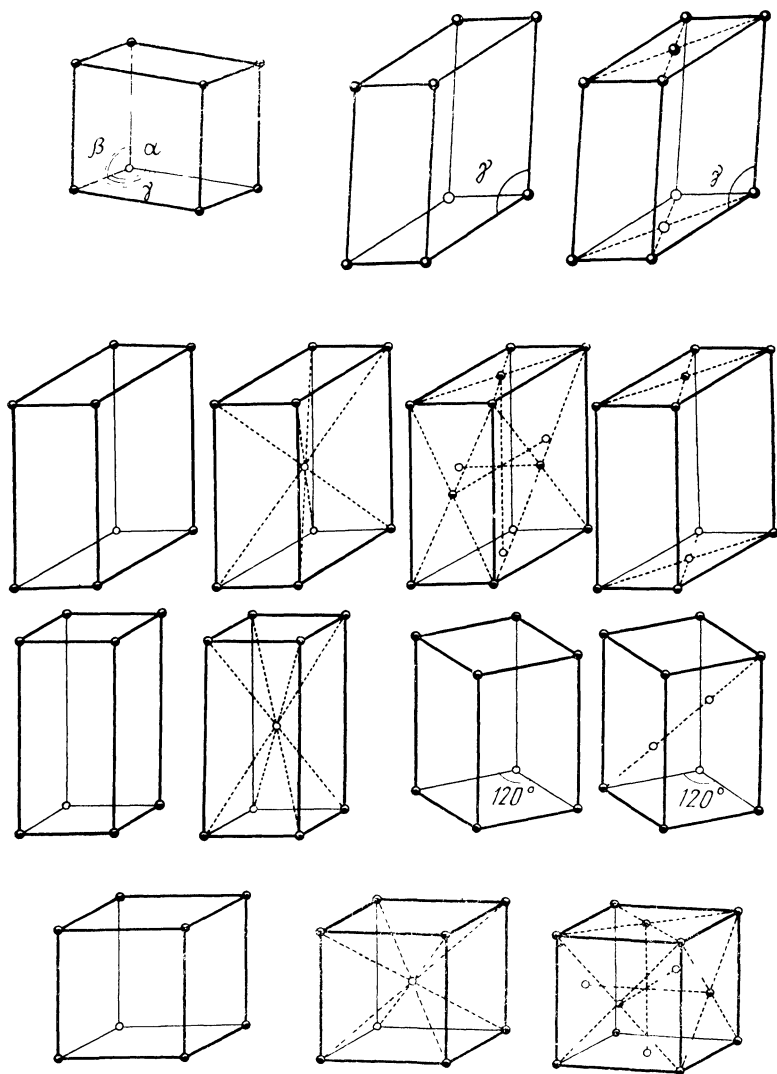


Рис 3.4.3 14 типов элементарных ячеек (типы Бравэ)

Важной особенностью гексагональной дважды центрированной решетки является то, что в ней всегда можно выбрать примитивный параллелепипед повторяемости, имеющий форму ромбоэдра

(рис. 3.4.4). Поэтому такую решетку часто называют *ромбоэдрической*; отсюда же происходит и ее обозначение R . Ребро примитивного ромбоэдра a_P и угол при его вершине α_P связаны с параметрами гексагональной ячейки следующими формулами:

$$a_P = \frac{1}{3} \sqrt{3a^2 + c^2}; \quad \alpha_P = \arccos \frac{2(c/a)^2 - 3}{2(c/a)^2 + 6}.$$

Теперь дадим последовательный вывод всевозможных двумерных, а затем и трехмерных решеток.

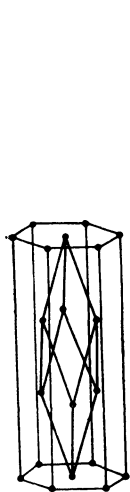


Рис. 3.4.4. Примитивный ромбоэдр в гексагональной дважды объемноцентрированной решетке

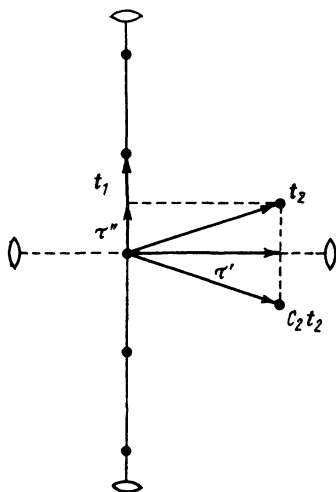


Рис. 3.4.5. К выводу типов ортогональных узловых сеток

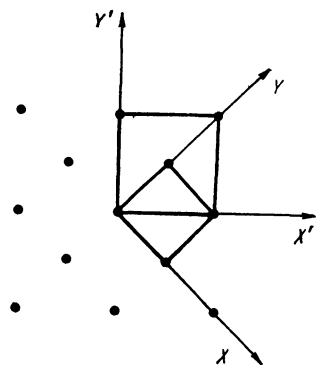


Рис. 3.4.6. Переход от тетрагональной центрированной ячейки к тетрагональной примитивной

Косоугольная двумерная решетка сохраняет свою симметрию $2/m$ при любых деформациях. Следовательно, все такие решетки относятся к одному типу. Единственное ограничение в выборе осей координат — это требование минимальной площади ячейки. Поэтому ячейка всегда примитивна.

Чтобы найти возможные типы ортогональной двумерной решетки симметрии mmm , направим в ней базисный вектор t_1 вдоль одной из осей 2, лежащих в плоскости узловых сетки, а второй базисный вектор t_2 разложим на составляющие $t_2 = \tau' + \tau''$, причем τ' направлена вдоль другой оси 2, а τ'' ей перпендикулярна (рис. 3.4.5). Действием оси 2 (операцией C_2) из вектора t_2 получается вектор $C_2 t_2$. Очевидно, что вектор $t_2 - C_2 t_2$ параллелен узловому ряду, определяемому вектором t_1 , и, следовательно, он может быть представлен в виде $p t_1$, где p — целое число. С другой стороны, $t_2 - C_2 t_2 = 2\tau''$. Следовательно, $\tau'' = \frac{p}{2} t_1$.

Нетрудно убедиться в том, что вектор t_2 всегда можно выбрать так, что его про-

екция на вектор t_1 будет меньше, чем t_1 . Тогда можно принять $p=0$ или 1. В результате получаем две возможности: 1) $\tau' = \tau$ 2) $\tau'' = t_1/2$. Соответствующие ячейки показаны на рис. 3.4.1; первая из них примитивна, вторая — центрирована. Невозможно непрерывной деформацией координатного креста без понижения его симметрии превратить одну из этих ячеек в другую, так как условие $\gamma=90^\circ$ должно сохраняться.

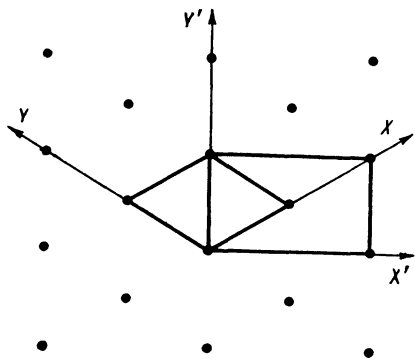


Рис. 3.4.7. Переход от ортогональной центрированной узловой сетки к гексагональной примитивной

Обратимся теперь к тетрагональной решетке симметрии $4/mmm$. Поскольку и здесь $\gamma=90^\circ$, остаются в силе результаты, полученные для ортогональной решетки. Следовательно, достаточно рассмотреть два варианта: 1) ячейка примитивна. 2) ячейка центрирована. Однако, как это видно из рис. 3.4.6, во втором случае можно выбрать другой инвариантный координатный крест с той же симметрией, но приводящий к примитивной, т. е. меньшей по площади ячейке. Таким образом, тетрагональная двумерная решетка может быть только примитивной.

Нам остается рассмотреть гексагональную двумерную решетку симметрии $6/mmm$. Эта точечная группа содержит в качестве подгруппы группу mmm . Следовательно, задача сводится к тому, чтобы найти частные соотношения параметров a' и b' ортогональной ячейки, при которых решетка приобретает симметрию $6/mmm$. Ясно, что примитивная ортогональная решетка не может иметь такую симметрию ни при каких значениях a' и b' . Ортогональная центрированная решетка имеет симметрию $6/mmm$ тогда и только тогда, когда $b' = a' \sqrt{3}$ (рис. 3.4.7). Здесь можно выбрать примитивную ячейку, для которой $a=b$ и $\gamma=120^\circ$. Следовательно, все гексагональные двумерные решетки примитивны, т. е. относятся к одному типу.

В конечном итоге мы пришли к пяти типам (рис. 3.4.1), которыми исчерпывается многообразие двумерных решеток. Перейдем к трехмерным системам узлов

Симметрия решетки $\bar{1}$ (триклинная система). Поскольку при любых деформациях такой решетки ее симметрия не меняется, все триклинные решетки относятся к одному типу (ячейка примитивна).

Симметрия решетки $2/m$ (моноклинная система). В узловой сетке, совпадающей с плоскостью m , выберем два базисных вектора t_1 и t_2 . Разложим третий базисный вектор t_3 на составляющую τ' , параллельную оси 2, и составляющую τ'' , лежащую в плоскости m ($t_3 = \tau' + \tau''$). Вектор $t_3 - C_2 t_3 = 2\tau''$ лежит в плоскости m . Поэтому его можно представить в виде $2\tau'' = p t_1 + q t_2$. Следовательно,

$t_3 = \tau' + \frac{p}{2} t_1 + \frac{q}{2} t_2$. Нетрудно убедиться в том, что всегда найдется такой способ выбора вектора t_3 , при котором его проекция τ'' кончается на границах или внутри параллелограмма, построенного на векторах t_1 и t_2 . Тогда можно принять $p=0$ или 1 и $q=0$ или 1. В итоге получим четыре возможности.

- 1) $t_3 = \tau'$, 2) $t_3 = \tau' + \frac{1}{2} t_1$,
- 3) $t_3 = \tau' + \frac{1}{2} t_2$, 4) $t_3 = \tau' + \frac{1}{2} t_1 + \frac{1}{2} t_2$.

Соответствующие ячейки изображены на рис. 3.4.8.

При ближайшем рассмотрении оказывается, что третий и четвертый случаи в моноклинной системе, по существу, не отличаются от второго. Действительно, если в качестве первого базисного вектора принять t_2 , а в качестве второго — t_1 , то третий случай превратится во второй. Если же в качестве первого, основного, вектора взять сумму t_1+t_2 , ко второму варианту сведется и четвертый случай.

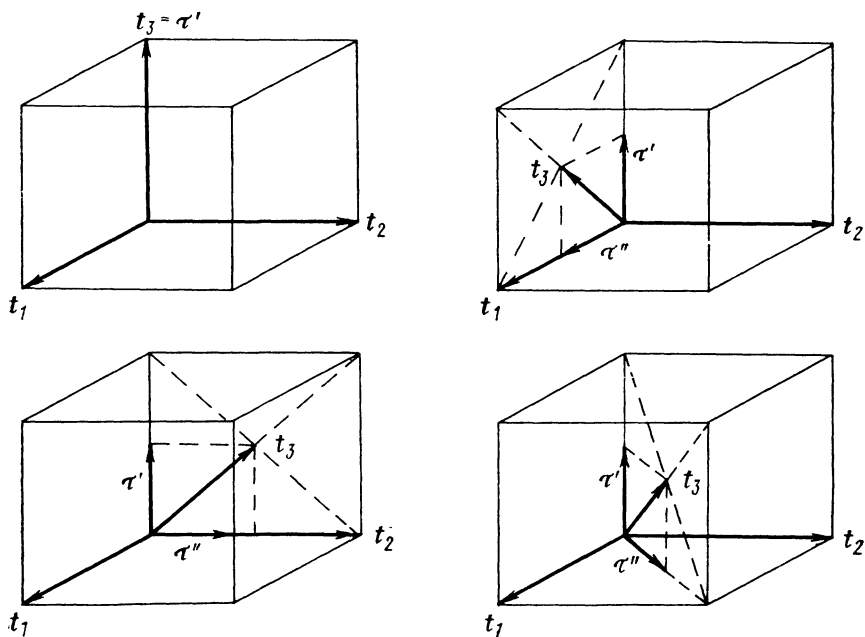


Рис. 3.4.8. К выводу типов моноклинной решетки

В первом случае ячейка примитивна (P), во втором — ячейка базоцентрированная (B). Координатные векторы связаны с базисными следующими соотношениями:

$$P) a=t_1, b=t_2, c=t_3;$$

$$B) a=t_1, b=t_2, c=2t_3-t_1.$$

При деформации моноклинного координатного креста без понижения его симметрии условие $\alpha=\beta=90^\circ$ должно сохраняться. Поэтому невозможно путем непрерывной деформации с сохранением голоэдрической симметрии $K=2/m$ превратить одну из двух выделенных ячеек в другую. Следовательно, существует два типа решеток симметрии $2/m$: моноклинная примитивная и моноклинная базоцентрированная.

Симметрия решетки mmm (ортогональная система). Поскольку группа mmm содержит $2/m$ в качестве подгруппы, остается в силе результат, полученный для моноклинной решетки: четыре возможных способа выбора вектора t_3 . Узловая сетка, содержащая векторы t_1 и t_2 и совпадающая с одной из плоскостей m , может быть: а) примитивной, б) центрированной.

Рассмотрим сначала случай, когда в основании ячейки лежит примитивный прямоугольник, построенный на векторах t_1 и t_2 . Первый способ выбора вектора t_3 дает примитивную ортогональную ячейку P , второй и третий — приводят к базоцентрированным ортогональным ячейкам B и A , что соответствует одному типу решетки (эти ячейки преобразуются друг в друга при переименовании векторов t_1 и t_2), четвертый способ порождает объемноцентрированную ортогональную ячейку I (рис. 3.4.9). В ортогональной системе (в отличие от моноклинной)

решетки P , B и I представляют собой три разных типа. Действительно, при деформации координатного креста без понижения его симметрии mmm можно менять только линейные параметры a , b , c , но такая деформация не позволяет совместить какие-либо две из трех названных решеток.

Обратимся теперь к узловой сетке с центрированной прямоугольной ячейкой. Выберем в ней векторы t_1 и t_2 так, как это показано на рис. 3.4.9 Там же пред-

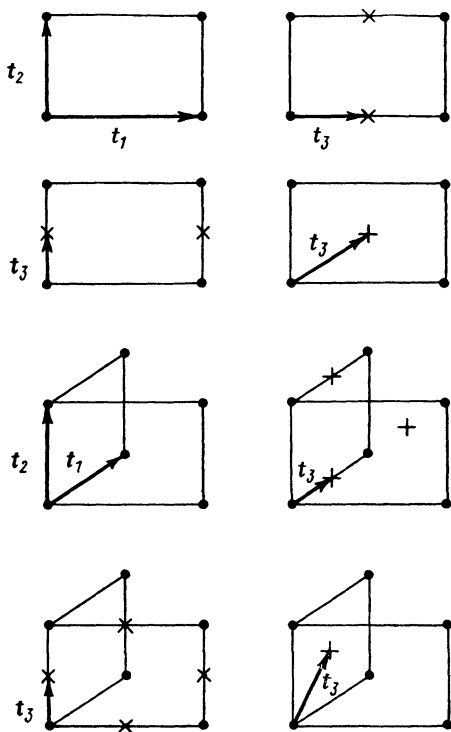


Рис. 3.4.9. К выводу типов ортогональной решетки. Показаны проекции ячеек. Узлы, расположенные на высоте $C/2$, обозначены крестиками

ставлены четыре варианта выбора вектора t_3 . Первый из них дает базисцентрированную ячейку C . Такая решетка не отличается принципиально от решеток A и B — все эти три решетки превращаются друг в друга при соответствующем переименовании координатных векторов. Третий вариант приводит к гранецентрированной ячейке F , которая в ортогональной системе координат соответствует новому типу решетки. Наконец, второй и четвертый способы выбора вектора t_3 в ортогональной системе с центрированной исходной узловой сеткой оказываются невозможными — они порождают решетку, которая не имеет симметрии mmm .

Таким образом, мы получили четыре типа ортогональной решетки — P , I , C (A , B), F . Координатные векторы здесь связаны с базисными следующими соотношениями:

- P) $a=t_1, b=t_2, c=t_3$;
- I) $a=t_1, b=t_2, c=2t_3-t_1-t_2$;
- C) $a=t_1, b=2t_2-t_1, c=t_3$;
- F) $a=t_1, b=2t_2-t_1, c=2t_3-t_1$.

Симметрия решетки $4/mmm$ (тетрагональная система), $6/mmm$ и $\bar{3}m$ (гексагональная система). Вывод типов решеток средней категории фактически был дан при доказательстве теоремы 3 из раздела 3.2. Здесь получаются тетрагональная примитивная, тетрагональная объемноцентрированная и гексагональная примитивная и гексагональная дважды объем-

ноцентрированная (ромбоэдрическая) решетки. Более подробное описание этого вывода можно найти в книге П. М. Зоркого и Н. Н. Афоной (см. список рекомендованной литературы). Связь координатных векторов с базисными для тетрагональной системы та же, что и в случае ортогональных решеток; для гексагональной R -решетки

$$a=t_1, b=t_2, c=3t_3-t_1-t_2.$$

Симметрия решетки $m\bar{3}m$ (кубическая система). Так как группа $m\bar{3}m$ включает в себя группу mmm , задача сводится к выбору тех типов ячейки (из четырех возможных для ортогональной решетки), которые при $a=b=c$ не противостоят кубической симметрии. Таковыми оказываются ячейки P , I , F . Следовательно, существует три типа кубической решетки: примитивная, объемноцентрированная и гранецентрированная.

3.5. РЕШЕТКА И СТРУКТУРА. ЧИСЛО ФОРМУЛЬНЫХ ЕДИНИЦ В ЯЧЕЙКЕ

Теперь нужно связать сказанное выше о решетках с конкретными кристаллическими структурами. Пока мы еще не можем сделать этого в полной мере, поскольку решетка (группа трансляций T) существует в кристалле не сама по себе, а лишь как подгруппа пространственной группы Φ , описывающей симметрию кристаллической структуры. Если группа T полностью определяется узлами решетки, то группа Φ зависит, кроме того, от расположения всех атомов структуры, в том числе и тех, которые не находятся в узлах. В результате группе Φ данной структуры в принципе может соответствовать голоэдрическая группа симметрии K_Φ , отличная от группы K , которую мы нашли бы, рассматривая лишь расположение узлов без учета расположения всех атомов. Разумеется, группа K содержит группу K_Φ в качестве подгруппы (в частном случае $K=K_\Phi$), поскольку, «заселяя» решетку атомами, можно понизить симметрию или сохранить ее, но нельзя ее повысить. При этом группа K_Φ отвечает *истинной* симметрии решетки. Если в группе K_Φ меньше элементов симметрии, чем в группе K , последняя группа выражает лишь *псевдосимметрию* решетки.

Поясним сказанное на примере. Пусть элементарная ячейка имеет форму куба, т. е. $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ (рис. 3.5.1). Если

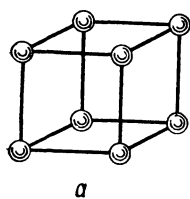


Рис. 3.5.1. Кубическая и псевдокубическая решетка:

a — кристаллическая структура α -полония; ячейка кубическая (примитивная); b — гипотетическая структура; ячейка псевдокубическая, а в действительности — триклинная

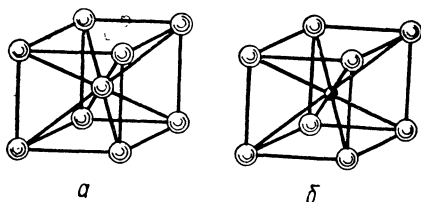


Рис. 3.5.2. Кристаллические структуры:

a — α -железа; b — CsCl

структура содержит только атомы, располагающиеся в узлах решетки, как это имеет место в кристаллическом α -полонии, то решетка действительно кубическая. Если же, кроме того, внутри ячейки в произвольно выбранной точке располагается еще один атом, такая гипотетическая структура уже не имеет кубической симметрии¹. Решетка оказывается псевдокубической и описыва-

¹ При поиске в этой структуре закрытых и открытых элементов симметрии (см. раздел 5.1), определяющих пространственную группу, выясняется, что здесь

ется голоэдрической группой $\bar{1}$ ($K_\phi = \bar{1}$, хотя $K = m\bar{3}m$), т. е. на самом деле эта решетка — триклинная.

Таким образом, соотношения между параметрами ячейки, приведенные в табл. 7, необходимы, но, строго говоря, не достаточны для того, чтобы отнести данную решетку к той или иной голоэдрической группе K_ϕ . Это можно сделать только, определив пространственную группу структуры.

Вместе с тем равенство линейных параметров ячейки между собой, а также равенство угловых параметров 90° или 120° мало вероятно, если это равенство не диктуется симметрией и если параметры определены с достаточно высокой точностью. Так, гипотетическая структура, изображенная на рис. 3.5.1, б, в действительности скорее всего имела бы искаженную решетку с неравными линейными и угловыми параметрами.

Пользуясь этим обстоятельством, будем пока предполагать, что $K = K_\phi$, и приведем несколько простых примеров определения типа решетки. Очевидно, что α -железо (рис. 3.5.2, а) имеет кубическую объемноцентрированную решетку. Структура CsCl (рис. 3.5.2, б) сходна со структурой α -железа, однако здесь решетка кубическая примитивная, поскольку вектор, равный половине объемной диагонали куба, здесь уже не является трансляцией — в его концах находятся разные атомы — и при сдвиге на величину этого вектора структура не совмещается сама с собой.

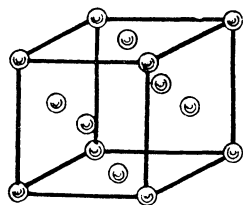


Рис. 3.5.3 Кристаллическая структура меди

Кристаллическая медь (рис. 3.5.3) имеет кубическую гранецентрированную решетку. В структуре поваренной соли (см. рис. 3.1.1) по такому же мотиву располагаются атомы Cl, но, кроме того, на серединах всех ребер ячейки и в центре ее объема присутствуют атомы Na. Между тем

решетка остается кубической гранецентрированной, так как сохраняется та же система трансляций. Если любой вектор, соединяющий два атома Cl, переместить параллельно самому себе так, чтобы в одном из его концов оказался атом Na, то в другом конце тоже непременно окажется атом Na. Это означает, что при сдвиге на величину такого вектора структура совмещается сама с собой.

В структуре твердой углекислоты CO_2 (рис. 3.5.4) атомы углерода тоже имитируют расположение атомов в кристаллической меди, но здесь решетка кубическая примитивная, поскольку ориентированные по-разному молекулы CO_2 не совмещаются друг с другом при сдвиге на половину граничной диагонали. Если вектор, равный половине этой диагонали, сдвинуть параллельно са-

присутствуют только центры инверсии; они находятся на серединах отрезков, соединяющих атом, который располагается внутри ячейки, с атомами, которые расположены в ее вершинах.

тому себе так, чтобы в одном из его концов оказался атом кислорода, другой конец попадет в пустоту.

В кристаллической структуре твердого хлора (рис. 3.5.5) начало координат удобно совместить с центрами двухатомных молекул Cl_2 . При этом в вершинах элементарной ячейки, т. е. в узлах решетки, нет атомов. Решетка ортогональная, так как все координатные углы прямые. Ячейка в данном случае базисцентрированная, поскольку молекулы O и N связаны трансляцией. Других центрирующих трансляций в структуре нет. Так, молекулы M и P не связаны трансляцией с молекулой O — они имеют другую ориентацию.

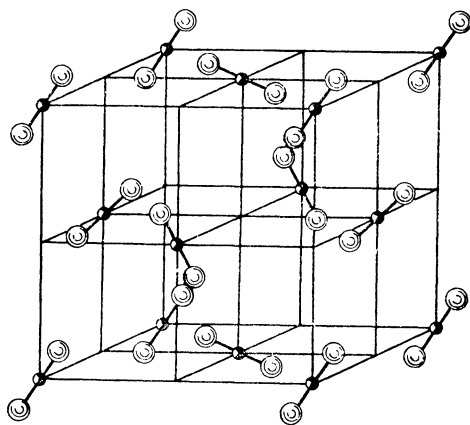


Рис 3.5.4 Кристаллическая структура CO_2

Структура рутила TiO_2 (рис. 3.5.6) дает пример тетрагональной примитивной решетки, а в структуре магния (рис. 3.5.7) и вюртцита ZnS (рис. 3.5.8) решетка гексагональная примитивная.

Если кубическую структуру α -полония (рис. 3.5.1, *a*) сжать вдоль одной из осей третьего порядка, получится структура высокотемпературной β -модификации полония. Очевидно, что решетка станет гексагональной.

Кубическая ячейка превратится в примитивный параллелепипед повторяемости, имеющий форму ромбоэдра (рис. 3.5.9, *a*), который уже не будет элементарной ячейкой. С помощью рис. 3.4.4 можно убедиться в том, что решетка β -полония дважды объемноцентрированная. К этому же типу относится решетка кристаллической ртути. Эта структура

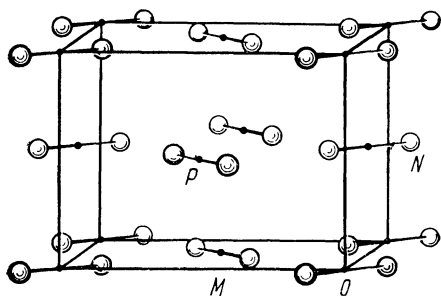


Рис. 3.5.5. Кристаллическая структура хлора Cl_2

получается из структуры α -полония при противоположной деформации — при растяжении вдоль оси 3 (рис. 3.5.9, *b*). Интересно, что дальнейшее растяжение ромбоэдра может привести к уже упоминавшейся структуре меди с кубической гранецентрированной решеткой (рис. 3.5.9, *г*).

Рассмотрим еще одну важную характеристику кристаллических структур, непосредственно связанную с решеткой, — число

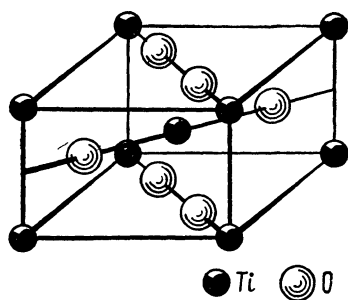


Рис. 356. Кристаллическая структура рутила TiO_2

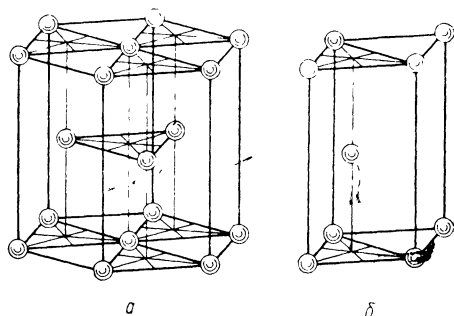


Рис. 357. Кристаллическая структура магнита:
a — фрагмент структуры в форме гексагональной призмы; *б* — элементарная ячейка — гексагональный параллелепипед

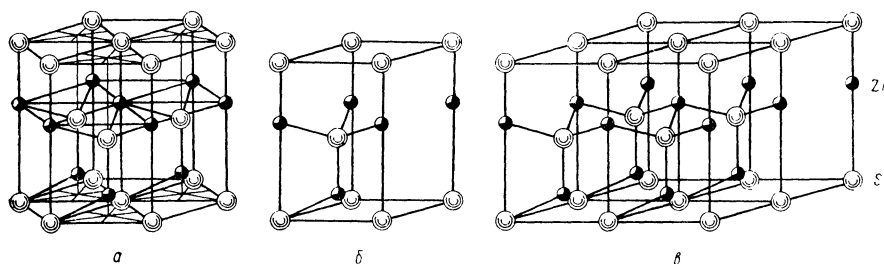


Рис. 358. Кристаллическая структура вюрцита ZnS :
a — фрагмент структуры в форме гексагональной призмы; *б* — элементарная ячейка; *в* — фрагмент структуры, содержащий четыре ячейки (во избежание загромождения чертежа некоторые связи $Zn-S$ не показаны)

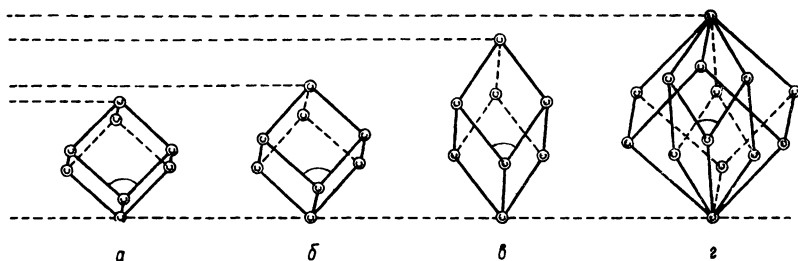


Рис. 359. Семейство структур, преобразующихся друг в друга при деформации ячейки вдоль оси третьего порядка:
a — структура β -полония, угол $\alpha=98^\circ$; *б* — структура α -полония, угол $\alpha=90^\circ$; *в* — структура ртути, угол $\alpha=70,5^\circ$; *г* — структура меди, угол $\alpha=60^\circ$

формульных единиц, приходящееся на одну элементарную ячейку. Эту величину обычно обозначают Z (реже — N).

Познакомимся с этой структурной характеристикой на примере рутила TiO_2 (см. рис. 3.5.6). Подсчитаем число атомов Ti , содержащихся в одной ячейке. Каждый из восьми атомов Ti , расположенных в вершинах ячейки, принадлежит восьми ячейкам, и, следовательно, на долю рассматриваемой ячейки приходится $8 \cdot 1/8$ таких атомов. Учитывая наличие атома Ti , расположенного в центре ячейки, получим, что на ячейку приходится $8 \cdot 1/8 + 1$, т. е. два атома Ti . Теперь найдем число атомов кислорода в элементарной ячейке. Каждый из четырех атомов O , расположенных на гранях ячейки, принадлежит двум ячейкам. Кроме того, имеются два атома O внутри ячейки. В итоге получаем: $4 \cdot 1/2 + 2 = 4$. Этот простой расчет, во-первых, позволяет подтвердить формулу вещества TiO_2 , во-вторых, он показывает, что на ячейку приходится две формульные единицы TiO_2 , т. е. $Z = 2$.

В гексагональной структуре вюртцита ZnS (см. рис. 3.5.8) четыре атома Zn расположены на ребрах ячейки. Каждый из них принадлежит четырем ячейкам (см. рис. 3.5.8, *в*)¹. С учетом атома Zn , содержащегося внутри ячейки, находим, что на ячейку приходится $4 \cdot 1/4 + 1$, т. е. два атома Zn . Далее, подсчитав число атомов S или принимая во внимание формулу вещества, получаем $Z = 2$.

При нахождении числа Z удобно пользоваться следующим общим правилом: восемь атомов, расположенных в вершинах ячейки, дают вклад $8 \cdot 1/8 = 1$; если же атом расположен на ребре, или на грани, или внутри ячейки, его вклад равен $1/4$, или $1/2$, или 1 соответственно. Это правило справедливо для решетки любого типа.

Нетрудно установить, что для α -железа (см. рис. 3.5.2, *а*) $Z = 2$, для CsCl (см. рис. 3.5.2, *б*) $Z = 1$, для меди (см. рис. 3.5.3) $Z = 4$, для магния (см. рис. 3.5.7) $Z = 2$, для β -полония и ртути $Z = 3$ (естественно, в расчете на гексагональную дважды объемноцентрированную ячейку, см. рис. 3.5.9 и 3.4.4).

Для молекулярных кристаллических структур, т. е. структур, построенных из молекул, Z приобретает смысл числа молекул на одну ячейку. В таких случаях можно подсчитывать число Z , оперируя целыми молекулами и следя за тем, где располагается какая-либо характерная точка молекулы, например центр масс или какой-либо атом. Если эта характерная точка молекулы находится в вершине ячейки, вклад данной молекулы в число Z равен $1/8$, если она лежит на ребре ячейки, вклад составляет $1/4$, на грани — $1/2$, внутри ячейки — 1.

Пользуясь этими правилами, нетрудно установить, что для молекулярных структур CO_2 и Cl_2 $Z = 4$ (см. рис. 3.5.4 и 3.5.5).

¹ Типичная ошибка при подсчете Z для гексагональных структур заключается в том, что фрагмент структуры, изображенный на рис. 3.5.8, *а*, принимают за три целых ячейки. Однако все ячейки в структуре по определению имеют одинаковую ориентацию, как это показано на рис. 3.5.8, *в*.

3.6. КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ТОЧЕЧНЫЕ ГРУППЫ. СИНГОНИИ

В настоящем разделе нам предстоит из множества точечных групп выделить так называемые кристаллографические группы, которые обладают двумя важными особенностями: эти и только эти группы могут описывать

- 1) габитус, т. е. внешнюю огранку кристалла,
- 2) симметрию позиции, т. е. симметрию окружения той или иной точки кристаллического пространства, в частности симметрию позиции атома (или молекулы) в кристаллической структуре.

Будем опираться на хорошо известный экспериментальный факт, который состоит в следующем: грань кристалла всегда совпадает с какой-либо узловой сеткой. Поместим начало координат узловой решетки, которой соответствует голоэдрическая группа K , в центр масс кристалла. Пусть симметрия кристаллического многогранника описывается группой M . Ясно, что возможны два случая: 1) M совпадает с K , 2) M входит в K как подгруппа. Действительно, проводя в решетке узловые сетки, ограничивающие объем кристалла, можно сохранить симметрию K или понизить ее, но нельзя повысить (т. е. внести элементы симметрии, отсутствующие в решетке). Рис. 3.6.1 на двумерной модели иллюстриру-

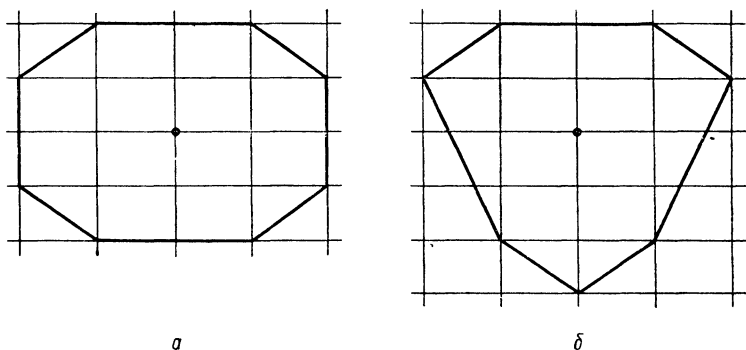


Рис. 3.6.1. Соотношение симметрии кристаллического многогранника и голоэдрической группы симметрии решетки (двумерная аналогия). a — многогранник воспроизводит голоэдрическую симметрию, b — многогранник имеет более низкую симметрию

ет эту ситуацию. Таким образом, внешняя форма кристаллических многогранников описывается исключительно голоэдрическими группами K и их подгруппами.

Те же точечные группы оказываются пригодными для характеристики симметрии позиции S . Чтобы убедиться в этом, поместим начало координат решетки в точку, окружение которой мы хотим рассмотреть. Совокупность узлов, окружающих данную точку, соответствует симметрии K . Размещая в решетке какие-либо атомы, можно сохранить симметрию окружения исходной точки или по-

низить ее, но нельзя ее повысить. На рис. 3.6.2 изображены примеры, иллюстрирующие эти две возможности в двумерном случае.

Следовательно, задача выделения кристаллографических точечных групп сводится к нахождению всех подгрупп голоэдрических групп K . Таких подгрупп, включая сами группы K , оказывается 32. Они перечислены в табл. 9.

Поскольку грани кристалла являются узловыми сетками, в его габитусе находит непосредственное выражение симметрия кристаллической решетки. (Добавим, что ребра кристалла — это всегда узловые ряды.) Поэтому, выделив кристаллографические группы как подгруппы голоэдрических групп, выражающих симметрию решетки, уместно поставить обрат-

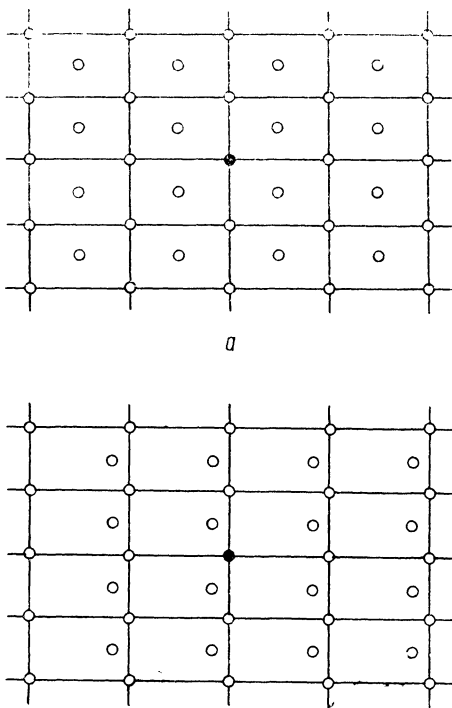


Рис. 3.6.2. Соотношение симметрии позиции и голоэдрической группы симметрии решетки (двумерная аналогия).

a — симметрия позиции равна голоэдрической симметрии, *b* — симметрия позиции ниже симметрии решетки

ную задачу об установлении симметрии решетки по внешнему виду кристалла.

Здесь можно использовать теоремы 1 и 3 из раздела 3.2. Тогда симметрия решетки получается как результат добавления к группе M центра инверсии и плоскостей симметрии, проходящих через ось n , если $n \geq 3$. Это даст те группы симметрии решетки, которые приведены в табл. 9.

Особый случай представляют собой группы M , содержащие ось третьего порядка. Добавив к ним центр инверсии и вертикальные плоскости симметрии, мы получим группу $\bar{3}m$. Такой симметрии решетки отвечает гексагональная система координат и, как было показано в разделе 3.4, примитивная или дважды объемноцентрированная ячейка. В первом из этих двух вариантов симметрия решетки повышается до $6/m\bar{3}m$.

Совокупность кристаллов, характеризующихся одинаковой кристаллографической системой координат, представляет собой

Кристаллографические точечные группы и их разбиение на сингонии

Сингонии	Точечные группы (M и S)	Симметрия решетки (K)
Триклинная	$1, \bar{1}$	$\bar{1}$
Моноклинная	$2, m, 2/m$	$2/m$
Ортогональная (ромбическая)	$222, mm2, mmm$	mmm
Тетрагональная	$4, \bar{4}, 4/m, 422, 4mm,$ $\bar{4}2m, 4/mmm$	$4/mmm$
Гексагональная а) тригональная	$3, \bar{3}, 32, 3m, \bar{3}m$	$\bar{3}m$ или $6/mmm$
б) собственно гексагональная	$6, \bar{6}, 6/m, 622, 6mm$ $\bar{6}m2, 6/mmm$	$6/mmm$
Кубическая	$23, m\bar{3}, 432, \bar{4}3m, m\bar{3}m$	$m\bar{3}m$

сингонию. Соответственно на сингонии делятся и кристаллографические точечные группы (см. табл. 9). Поэтому сингонию можно также определить как совокупность точечных групп, которым отвечает одна и та же координатная система. Названия шести сингоний аналогичны названиям шести систем координат. Гексагональную сингонию удобно разбить на две подсингонии: в первую входят группы с осями третьего порядка (это тригональная подсингония), во вторую — группы с осями шестого порядка (собственно гексагональная подсингония). Первые три сингонии составляют низшую категорию, три следующие — среднюю категорию, кубическая сингония относится к высшей категории. Такое подразделение обусловлено характером точечных групп, входящих в соответствующие сингонии.

Говоря о группах симметрии M , описывающих габитус кристалла, необходимо отметить следующее. Симметрия внешней формы *реального кристалла* всегда более или менее отличается от симметрии идеализированного кристаллического многогранника. Неоднородность среды, в которой растет кристалл (например, влияние стенок сосуда), приводит к неравномерному развитию симметрически связанных граней. В результате симметрия *занижается*. Вместе с тем наблюдается и обратный эффект: недостаточное развитие некоторых характерных изоэдров может привести

к образованию кристалла с *завышенной* симметрией. Поэтому при определении *истинной* симметрии кристалла нельзя ограничиться изучением его внешней формы. Необходимые сведения дает исследование различных физических свойств. Наиболее надежный метод — рентгеноструктурный анализ, позволяющий выявить симметрию внутреннего строения кристалла (пространственную группу), из которой симметрия внешней формы вытекает как следствие.

3.7. ИНДЕКСЫ УЗЛОВ, УЗЛОВЫХ РЯДОВ, УЗЛОВЫХ СЕТОК

Часто возникает необходимость количественно охарактеризовать положение узла решетки, ориентацию узлового ряда или узловой сетки относительно кристаллографической системы координат. При этом удобно пользоваться специальными *индексами*.

Об индексах узлов уже было сказано в разделе 3.1. Добавим лишь, что обычно индексы узлов (как и прочие индексы) определяют на основе тройки координатных векторов: $t_{mnp} = ma + nb + pc$. Если координатные векторы a , b , c не являются базисными, то элементарная ячейка непримитивна и часть узлов имеет индексы, выражающиеся нецелыми числами (рис. 3.7.1).

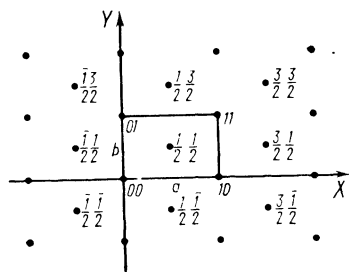


Рис. 3.7.1. Индексы узлов в ортогональной центрированной узловой сетке

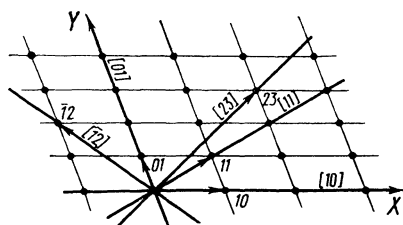


Рис. 3.7.2. Символы узловых рядов в двумерной решетке

Прямая, проходящая через любые два узла решетки, представляет собой узловой ряд (очевидно, что на этой прямой имеется бесчисленное множество равноотстоящих узлов). Решетку можно представить как *серию* параллельных узловых рядов, охватывающих все узлы решетки. Выберем в данной серии узловой ряд, проходящий через начало координат. Проведем вектор t_{mnp} в ближайший узел этого ряда. Числа m , n , p представляют собой индексы рассматриваемого узлового ряда; они же являются индексами всей серии узловых рядов. Записанные в квадратных скобках (без запятых), они образуют *символ* узлового ряда $[mnp]$. На рис. 3.7.2 показаны символы некоторых узловых рядов в двумерной решетке.

Всякая плоскость, проходящая через три узла решетки, есть узловая сетка. Совокупность параллельных узловых сеток, охватывающая все узлы трехмерной решетки, называется *серией узловых сеток*. Сетки, которые входят в одну серию, отстоят друг от друга на равные расстояния, так как они связаны трансляциями.

Решетку можно разбить на серии узловых сеток множеством способов. Каждой серии отвечают тройка целочисленных индексов h, k, l и символ (hkl) , который записывают в круглых скобках. Числа h, k, l показывают, на сколько частей делит данная серия сеток координатные векторы $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ (рис. 3.7.3). Вместе с тем индексы h, k, l характеризуют наклон сеток по отношению к координатным осям. Для ортогональной системы координат уравнение плоскости, в которой лежит ближайшая к началу координат сетка из данной серии, имеет вид

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

Следовательно, величины h, k, l пропорциональны направляющим косинусам нормали к этой сетке.

Очевидно, что числа h, k, l могут быть и отрицательными, причем символы (hkl) и $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ идентичны; напомним, что знак «минус» принято писать над соответствующим индексом. Пусть данная серия сеток делит вектор \mathbf{c} на l частей и те плоскости, которые пересекают вектор \mathbf{c} , пересекают ось X (или ось Y) в ее отрицательной части, т. е. они пересекают вектор $-\mathbf{a}$ (или $-\mathbf{b}$). Тогда если считать индекс l положительным, то индекс h (или k) будет отрицательным и наоборот.

Если узловые сетки параллельны какой-либо координатной оси, то соответствующий индекс равен нулю. Символы серий сеток, параллельных координатным плоскостям, имеют вид (001) , (010) и (100) . Для примитивной решетки индексы h, k, l — взаимно простые числа (рис. 3.7.3, $a-\sigma$). В случае непримитивной решетки числа h, k, l могут иметь общий множитель (рис. 3.7.3, ϵ).

Если одна из сеток, входящих в данную серию, проходит через узлы $m_1n_1p_1, m_2n_2p_2$ и $m_3n_3p_3$, то индексы h, k и l можно найти из системы уравнений

$$\begin{cases} hm_1 + kn_1 + lp_1 = q \\ hm_2 + kn_2 + lp_2 = q \\ hm_3 + kn_3 + lp_3 = q, \end{cases}$$

где q — номер узловой сетки; сетка, проходящая через начало координат, считается нулевой, прочие сетки имеют номера, выражаемые как положительными, так и отрицательными числами.

Важной характеристикой серии узловых сеток (hkl) является расстояние между ближайшими сетками, называемое *межплоскостным расстоянием*. Это расстояние, обозначаемое d_{hkl} , зависит от величины индексов h, k, l и от параметров элементарной ячейки.

ки. Для триклинной решетки эта зависимость достаточно сложна. Чтобы записать соответствующую формулу, введем следующие обозначения $h/a=H$, $k/b=K$, $l/c=L$; $\sin \alpha=s_1$, $\sin \beta=s_2$, $\sin \gamma=s_3$; $\cos \alpha=c_1$, $\cos \beta=c_2$, $\cos \gamma=c_3$. Тогда

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{H^2 s_1^2 + K^2 s_2^2 + L^2 s_3^2 + 2HK(c_1 c_2 - c_3) + 2KL(c_2 c_3 - c_1) + 2HL(c_1 c_3 - c_2)}{1 - c_1^2 - c_2^2 - c_3^2 + 2c_1 c_2 c_3}.$$

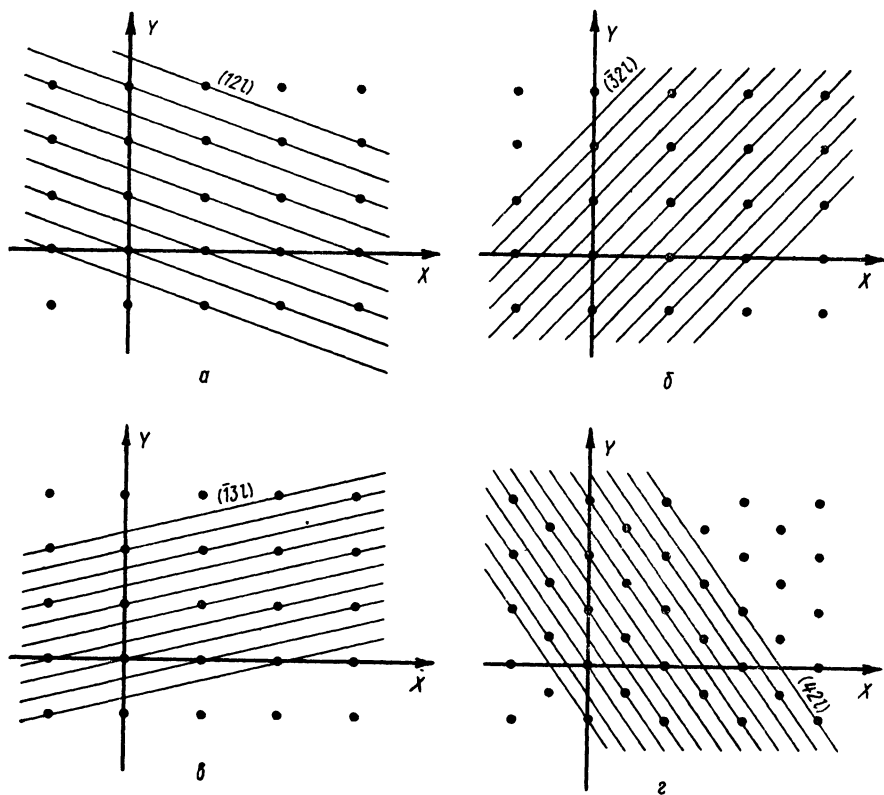


Рис. 3.7.3. Символы серий узловых сеток, записанные в предположении, что все эти сетки делят вектор c на l частей.
 а—в — примитивная решетка, г — непримитивная решетка

В случае прямоугольной решетки ($\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) формула значительно упрощается:

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

3.8. КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ИЗОЭДРЫ И ИХ СИМВОЛЫ

В разделе 1.7 был дан общий обзор всевозможных изоэдров. Теперь нужно отобрать из них те, которые совместимы с кристаллографическими точечными группами, т. е. могут проявляться в огранке кристалла.

Каждая грань кристалла, как уже было сказано, параллельна некоторой серии узловых сеток. Поэтому положение грани относительно кристаллографической координатной системы описывается так же, как и положение соответствующей серии сеток, т. е. с помощью трех индексов h , k и l . Тройка индексов, заключенных в круглые скобки (hkl), может рассматриваться, следовательно, и как *символ грани*. Например, шесть граней куба имеют символы: (100), (010), (001), ($\bar{1}00$), ($0\bar{1}0$), ($00\bar{1}$). В реальных кристаллах индексы граней — это обычно небольшие числа. Они редко бывают больше, чем четыре, и исключительно редко — больше, чем шесть.

В гексагональной сингонии часто используют символы вида ($hkil$), в которых индекс i соответствует координатной оси U (см. рис. 3.3.7). Эти символы легко получить, пользуясь соотношением $i = -(h+k)$: например, $(331) = (3\bar{3}\bar{1})$.

Символ грани, заключенный в фигурные скобки $\{hkl\}$, относится ко всей совокупности симметрически эквивалентных граней, включающей данную грань, т. е. представляет собой *символ изоэдра*. Например, шести граням куба соответствует символ $\{100\}$. Изоэдры, наблюдающиеся в кристаллах карбамида (см. рис. 1.6.3), это — тетрагональная призма с символом $\{110\}$ и тетрагональный тетраэдр $\{111\}$.

Отметим, что один и тот же символ в разных кристаллографических точечных группах может отвечать разным изоэдрам. Например, в кубической сингонии символ $\{111\}$ соответствует изоэдру, грани которого перпендикулярны осям третьего порядка. В группах 23 и $43m$ это тетраэдр с гранями (111) , $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(\bar{1}1\bar{1})$, $(1\bar{1}\bar{1})$, а в группах $m\bar{3}$, 432 и $m\bar{3}m$ — октаэдр с гранями (111) , $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(1\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}11)$, $(1\bar{1}\bar{1})$.

Каждая точечная группа характеризуется строго определенным набором возможных для нее изоэдров. Результаты полного вывода изоэдров для 32 кристаллографических групп представлены в табл. 10.

Кристаллографические изоэдри и их символы

Триклинная сингония

Символ	$1 (C_1)$	$\bar{1} (C_i)$
$\{hkl\}$	моноэдр	пинаконд

Моноклинные сингония

Символы	$2 (C_2)$	$m (C_s)$	$2/m (C_{2h})$
$\{001\}$	моноэдр	пинаконд	пинаконд
$\{hk0\}$	пинаконд	моноэдр	пинаконд
$\{hkl\}$	диэдр	диэдр	ромбическая призма

Ортогональная сингония

Символы	$mm2 (C_{2v})$	$222 (D_2)$	$mmm (D_{2h})$
$\{001\}$	моноэдр	} пинаконд	} пинаконд
$\{100\}$	пинаконд		
$\{110\}$	} ромбическая призма	} ромбическая призма	} ромбическая призма
$\{hk0\}$			
$\{h0l\}$	диэдр	} ромбический тетраэдр	} ромбическая дипирамида
$\{hhl\}$	} ромбическая пирамида		
$\{hkl\}$			

Тетрагональная сингония

Символы	$4 (C_4)$	$\bar{4} (S_4)$	$\frac{4}{m} (C_{4h})$	
$\{001\}$	моноэдр	пинаконд	пинаконд	пинаконд
$\{hk0\}$	тетрагональная пирамида	тетрагональная призма		тетрагональная дипирамида
$\{hkl\}$		тетрагональный тетраэдр		
Символы	$4mm (C_{4v})$	$422 (D_4)$	$\frac{4}{m} mm (D_{4h})$	$\bar{4}2m (D_{2d})$
$\{001\}$	моноэдр	пинаконд	пинаконд	пинаконд
$\{100\}$	}	тетрагональная призма		
$\{110\}$		дитетрагональная призма		
$\{hk0\}$	} тетрагональная пирамида	} тетрагональная дипирамида	} тетрагональная дипирамида	тетрагональная дипирамида
$\{h0l\}$				
$\{hhl\}$	} тетрагональная пирамида	} тетрагональный трапецоэдр	} дитетрагональная дипирамида	тетрагональный тетраэдр
$\{hkl\}$				

Тригональная подсингония

Символы	$3 (C_3)$	$\bar{3} (S_6)$
{001}	моноэдр	пинакоид
{hk0}	тригональная призма	гексагональная призма
{hkl}	тригональная пирамида	ромбоэдр

Символы	$3m (C_{3v})$	$32 (D_3)$	$\bar{3}m (D_{3d})$
{001}	моноэдр	пинакоид	пинакоид
{100}	тригональная призма	гексагональная призма	гексагональная призма
{110}	гексагональная призма	тригональная призма	гексагональная призма
{hk0}	дитригональная призма	дитригональная призма	дигексагональная призма
{h0l}	тригональная пирамида	ромбоэдр	ромбоэдр
{hhl}	гексагональная пирамида	тригональная дипирамида	гексагональная дипирамида
{hkl}	дитригональная пирамида	тригональный трапецоэдр	тригональный скаленоэдр

Гексагональная подсингония

Символы	$6 (C_6)$	$\bar{6} (C_{3h})$	$\frac{6}{m} (C_{6h})$
{001}	моноэдр	пинакоид	пинакоид
{hk0}	гексагональная призма	тригональная призма	гексагональная призма
{hkl}	гексагональная пирамида	тригональная дипирамида	гексагональная дипирамида

Символы	$6mm (C_{6v})$	$622 (D_6)$	$\frac{6}{m} mm (D_{6h})$	$\bar{6}m2 (D_{3h})$
{001}	моноэдр	пинакоид	пинакоид	пинакоид
{100}	}	гексагональная призма		гексагональная призма
{110}				тригональная призма
{hk0}				дигексагональная призма
{h0l}	}	}	}	тригональная дипирамида
{hhl}				гексагональная дипирамида
{hkl}	дигексагональная пирамида	гексагональный трапецоэдр	дигексагональная дипирамида	дитригональная дипирамида

Кубическая сингония

Символы	$23 (T)$	$m\bar{3} (T_h)$		
{100}	куб	куб		
{110}	ромбододекаэдр	ромбододекаэдр		
{111}	тетраэдр	октаэдр		
{0kl}	пентагондодокаэдр	пентагондодокаэдр		
{hhl} (h < l)	тригонритетраэдр	тетрагонтриоктаэдр		
{hll} (h < l)	тетрагонритетраэдр	тригонтриоктаэдр		
{hkl} (h < k < l)	пентагонритетраэдр	дидодокаэдр		
Символы	$\bar{4}3m (T_d)$	432 (O)	$m\bar{3}m (O_h)$	
{100}	куб	куб	куб	
{110}	ромбододекаэдр	ромбододекаэдр	ромбододекаэдр	
{111}	тетраэдр	октаэдр	октаэдр	
{0kl}	тетрагексаэдр	тетрагексаэдр	тетрагексаэдр	
{hhl} (h < l)	тригонритетраэдр	тетрагонтриоктаэдр	тетрагонтриоктаэдр	
{hll} (h < l)	тетрагонритетраэдр	тригонтриоктаэдр	тригонтриоктаэдр	
{hkl} (h < k < l)	гексатетраэдр	пентагонтриоктаэдр	гексоктаэдр	

Этот вывод удобно провести по следующей схеме. Группы низшей категории (кроме групп C_4 и C_6) и средней категории делятся на два типа: 1) с одним особым направлением, 2) с несколькими особыми направлениями. К первому типу относятся группы C_n , C_{nh} , S_n . В этих группах грань может занимать три различные позиции. (001) — перпендикулярно особому направлению, (hk0) — параллельно особому направлению, (hkl) — общее положение. Следовательно, в каждой из этих групп существует три вида изоэдров за исключением группы $\frac{2}{m} (C_{2h})$, где {001} и {hkl} — это изоэдры одного и того же вида (пинакоиды).

Ко второму типу относятся группы вида C_{nv} , D_n , D_{nh} , D_{nd} , в которых помимо главных осей имеются перпендикулярные к ним особые направления (оси 2 или $\bar{2}$). В этих группах грань может в принципе занимать семь различных позиций: (001), (100), (110), (hk0), (h0l), (hhl), (hkl). Запись (hhl) или (hll) означает, что два индекса в данном символе равны. Однако в некоторых случаях разные позиции граней приводят к однотипным изоэдрам. Например, во всех группах с $n=4$ или $n=6$ изоэдры {100} и {110} — это тетрагональные или гексагональные призмы. В группах $I(C_4)$ и $\bar{I}(C_6)$ нет особых направлений и, следовательно, имеет смысл выделять лишь изоэдры общего положения {hkl}.

Рассмотрим в качестве примера группу $32 (D_3)$. В соответствии с правилами выбора координатной системы в кристалле такой симметрии ось Z должна быть направлена вдоль оси 3, ось X — вдоль одной из осей 2, ось Y — под углом 120° к оси X (т. е. также вдоль оси 2). В позиции (001) грань перпендикулярна оси 3, что приводит к пинакоиду. Грань (100) параллельна оси 3 и равнонаклонна к двум соседним осям 2, это дает гексагональную призму. Изоэдр {110}, содержащий грани, перпендикулярные осям 2, — тригональная призма. Грань типа (hk0) параллельна оси 3 и образует произвольный угол с осями 2; соответствующий изоэдр — дитригональная призма. Грань типа (h0l) располагается параллельно оси 2 и равнонаклонно по отношению к двум другим осям 2, что приводит к ромбоэдру. Грань типа (hhl), равнонаклонная к осям X и Y и составля-

ющая произвольный угол с осью Z , принадлежит тригональной дипирамиде. Наконец, изоэдром общего положения $\{hkl\}$ в данной группе является тригональный трапецоэдр. Таким образом, в случае группы 32 имеется семь различных типов изоэдров. Четыре из них реализуются в кристаллах низкотемпературного кварца (см. рис. 1.7.10): 1 — гексагональная призма $\{10\bar{1}0\}$, 2 и 3 — ромбоэдры $\{10\bar{1}0\}$ и $\{01\bar{1}1\}$, 4 — тригональная дипирамида $\{11\bar{2}1\}$, 5 — тригональный трапецоэдр $\{5\bar{1}61\}$.

В группах кубической сингонии также насчитывается семь разных изоэдров: $\{100\}$, $\{110\}$, $\{111\}$, $\{0kl\}$, $\{hhl\}$, $\{hll\}$, $\{hkl\}$. Рассмотрим в качестве примера изоэдры группы $m\bar{3}m$. Здесь есть три изоэдра, грани которых занимают строго фиксированное положение относительно элементов симметрии: куб $\{100\}$ — грани перпендикулярны осям 4, октаэдр $\{111\}$ — грани перпендикулярны осям 3, ромбододекаэдр $\{110\}$ — грани перпендикулярны осям 2. Грани, занимающие положения $\{0kl\}$, $\{hhl\}$ и $\{hll\}$, перпендикулярны плоскостям симметрии: первая — координатной, две другие — диагональным. Эти грани порождают три изоэдра: $\{0kl\}$ — тетрагексаэдр, $\{hhl\}$ — тетрагонтриоктаэдр, $\{hll\}$ — тригонтриоктаэдр. Изоэдр общего положения $\{hkl\}$ в группе $m\bar{3}m$ — гексоктаэдр.

ЗАВИСИМОСТЬ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ ОТ ТОЧЕЧНОЙ СИММЕТРИИ

4.1. ТЕНЗОРЫ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ

Для описания физических свойств кристаллов широко используются *тензоры*. Познакомимся с этим важным понятием на примере электропроводности.

В изотропной среде, например в проводящей ток жидкости, векторы плотности тока \mathbf{j} и напряженности электрического поля \mathbf{E} связаны законом Ома: $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$, где σ — удельная электропроводность. В такой среде векторы \mathbf{j} и \mathbf{E} всегда совпадают по направлению. Разложим эти векторы на составляющие по декартовым осям координат (эти оси, как это принято в кристаллофизике, будем обозначать X_1, X_2 и X_3): $\mathbf{j} [j_1, j_2, j_3]$ и $\mathbf{E} [E_1, E_2, E_3]$. Для изотропной среды $j_1 = \sigma E_1, j_2 = \sigma E_2, j_3 = \sigma E_3$. В анизотропной среде связь между векторами \mathbf{j} и \mathbf{E} усложняется:

$$\begin{cases} j_1 = \sigma_{11}E_1 + \sigma_{12}E_2 + \sigma_{13}E_3, \\ j_2 = \sigma_{21}E_1 + \sigma_{22}E_2 + \sigma_{23}E_3, \\ j_3 = \sigma_{31}E_1 + \sigma_{32}E_2 + \sigma_{33}E_3, \end{cases} \quad (1)$$

т. е. каждая составляющая плотности тока зависит от каждой составляющей напряженности.

Нетрудно установить физический смысл коэффициентов σ_{ij} . Так, σ_{32} определяет составляющую плотности тока в направлении оси X_3 , если напряженность поля направлена вдоль оси X_2 . Из уравнений (1) следует, что векторы \mathbf{j} и \mathbf{E} в анизотропной среде, вообще говоря, не совпадают по направлению.

Таблица коэффициентов

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (2)$$

называется тензором электропроводности, который представляет собой пример *тензора второго ранга*.

В общем случае, если свойство p связано со свойством q соотношением $p = Tq$, свойство T рассматривается как тензор того или иного ранга. Число коэффициентов (компонентов), входящих в тензор, равно 3^n , где n — ранг тензора.

Очевидно, что ранг тензора T определяется числом составляющих, или компонентов, необходимым для полного описания взаимной зависимости свойств p и q . Так, если p и q — скалярные вели-

чины, то T — тоже скаляр, который можно рассматривать как тензор нулевого ранга. Если \mathbf{p} — вектор, а q — скаляр, то тензор T должен содержать три компонента и является тензором первого ранга. В случае, когда \mathbf{p} и \mathbf{q} — векторы, ранг тензора T равен двум. Если величина q сама является тензором второго ранга, а \mathbf{p} — вектор, то T — это тензор третьего ранга, содержащий 27 компонентов, которые необходимы, чтобы связать три составляющих p с девятью компонентами q , и т. д.

Примером тензора нулевого ранга является плотность ρ , входящая в формулу $m = \rho V$, где m — масса, V — объем. Тензоры второго ранга характеризуют кроме уже рассмотренной электропроводности такие свойства анизотропных тел, как теплопроводность, тепловое расширение, диэлектрическая и магнитная проницаемость, диэлектрическая и магнитная восприимчивость и другие. В следующем разделе будут рассмотрены два специфических свойства кристаллов — пирозэффект и пьезоэффект, которые описываются тензорами первого и третьего ранга соответственно. Настоящий раздел посвящен в основном тензорам второго ранга.

Для таких тензоров уравнения типа (1) в более общем и более компактном виде записывают следующим образом:

$$p_i = \sum_{j=1}^3 T_{ij} q_j \quad (i=1, 2, 3). \quad (3)$$

Обычно знак суммирования опускают, подразумевая (по Эйнштейну), что если в данном члене индексе повторяется дважды, то осуществляется суммирование по этому индексу:

$$p_i = T_{ij} q_j \quad (i, j=1, 2, 3). \quad (4)$$

В выражениях такого типа i называется свободным индексом, а j — индексом суммирования. Используя в качестве свободного индекса k , а в качестве индекса суммирования l , можем записать:

$$p_k = T_{kl} q_l. \quad (k, l=1, 2, 3). \quad (5)$$

Это уравнение потребуется ниже.

Конкретные значения компонентов T_{ij} , например тензора электропроводности (2), зависят от выбора осей координат. Найдем правило, по которому преобразуются компоненты тензора при изменении системы координат.

Пусть от осей X_1, X_2, X_3 мы переходим к новой системе координат X'_1, X'_2, X'_3 . Как было показано в разделе 2.2, такое преобразование можно осуществить с помощью матрицы C с элементами c_{ik} . Векторы \mathbf{p} и \mathbf{q} в новой системе имеют составляющие p'_i и q'_i , причем

$$p'_i = c_{ik} p_k, \quad q'_i = c_{ik} q'_k. \quad (6)$$

Напомним, что здесь подразумевается суммирование по индексу k . Для обратных преобразований справедливы формулы

$$p_i = c_{ki} p'_k, \quad q_i = c_{ki} q'_k. \quad (7)$$

Переходя к другим индексам, последнюю формулу можно записать в виде

$$q_l = c_{jl} q_j'. \quad (8)$$

Комбинируя (6), (5) и (8), получим

$$p_i' = c_{ik} p_k = c_{ik} T_{kl} q_l = c_{ik} T_{kl} c_{jl} q_j'. \quad (9)$$

Поскольку $p_i' = T_{ij}' q_j'$, окончательно имеем

$$T_{ij}' = c_{ik} c_{jl} T_{kl}. \quad (10)$$

Таким образом, при изменении системы координат девять компонентов T_{ij} преобразуются в девять компонентов T_{ij}' и уравнение (10) представляет собой правило преобразования тензора второго ранга. Для ясности выпишем это уравнение в развернутом виде:

$$\begin{aligned} T_{ij}' = & c_{i1} c_{j1} T_{11} + c_{i1} c_{j2} T_{12} + c_{i1} c_{j3} T_{13} + c_{i2} c_{j1} T_{21} + \\ & + c_{i2} c_{j2} T_{22} + c_{i2} c_{j3} T_{23} + c_{i3} c_{j1} T_{31} + c_{i3} c_{j2} T_{32} + \\ & + c_{i3} c_{j3} T_{33}. \end{aligned} \quad (11)$$

Обратим внимание на то, что тензор первого ранга, т. е. вектор, преобразуется так же, как преобразуются координаты точки x_1, x_2, x_3 . Действительно, $x_i' = c_{ik} x_k$, что вполне подобно уравнениям (6). Аналогично, закон преобразования тензора второго ранга совпадает с законом преобразования произведения координат:

$$x_{ij}' = c_{ik} c_{jl} x_k x_l. \quad (12)$$

Здесь, однако, необходимо сделать существенную оговорку: записав правую часть уравнения (12) в развернутом виде, можно привести подобные члены с $k \neq l$, например,

$$c_{i1} c_{j2} x_1 x_2 + c_{i2} c_{j1} x_2 x_1 = (c_{i1} c_{j2} + c_{i2} c_{j1}) x_1 x_2.$$

Соответствующая группировка членов в уравнении (11) возможна только при выполнении условия $T_{kl} = T_{lk}$, т. е. если тензор T симметричен¹.

Тензоры, описывающие физические свойства, как правило, симметричны. В частности, симметричны тензоры всех тех свойств, которые мы упоминали в настоящем разделе. Но в общем случае нужно сказать, что произведения координат преобразуются подобно компонентам тензора при условии, что группировка подобных членов не произведена, т. е. учтено различие $x_1 x_2$ и $x_2 x_1$, и т. д.

Аналогия в преобразованиях компонентов тензора и произведений координат распространяется и на тензоры более высокого ранга, что будет использовано нами в следующем разделе.

Теперь перейдем к геометрической интерпретации симметричного тензора второго ранга. Рассмотрим уравнение

$$S_{kl} x_k x_l = 1 \quad (k, l = 1, 2, 3). \quad (13)$$

¹ Заметим, что симметричный тензор остается таковым и при изменении системы координат, т. е. если $T_{ij} = T_{ji}$, то $T'_{ij} = T'_{ji}$.

Проведя суммирование по k и по l и объединив подобные члены, получим

$$S_{11}x_1^2 + S_{22}x_2^2 + S_{33}x_3^2 + 2S_{23}x_2x_3 + 2S_{31}x_3x_1 + 2S_{12}x_1x_2 = 1. \quad (14)$$

Мы пришли к общему уравнению поверхности второго порядка с центром в начале координат, которая в общем случае представляет собой эллипсоид или гиперboloид.

С помощью очевидных соотношений $x_k = c_{ik}x_i'$ и $x_l = c_{jl}x_j'$ можем преобразовать уравнение (13) к новым осям координат:

$$S_{kl}c_{ik}c_{jl}x_i'x_j' = 1. \quad (15)$$

Поскольку справедливо равенство $S_{ij}'x_i'x_j' = 1$, из (15) вытекает

$$S_{ij}' = c_{ik}c_{il}S_{kl}. \quad (16)$$

Уравнение (16) вполне аналогично уравнению преобразования тензора второго ранга (10). Следовательно, коэффициенты поверхности второго порядка (14) преобразуются подобно компонентам симметричного тензора второго ранга. Поэтому поверхность (14) называется *характеристической поверхностью* такого тензора. Можно считать, что коэффициенты S_{ij} в уравнениях (13) — (16) являются компонентами симметричного тензора второго ранга S .

Поверхности второго порядка в общем случае имеют симметрию mmm и, следовательно, обладают тремя взаимно перпендикулярными особыми направлениями, называемыми *главными осями*. Если выбрать эти оси в качестве координатных, то уравнение поверхности второго порядка упрощается:

$$S_1x_1^2 + S_2x_2^2 + S_3x_3^2 = 1. \quad (17)$$

Соответственно тензор S преобразуется к виду

$$\begin{bmatrix} S_1 & 0 & 0 \\ 0 & S_2 & 0 \\ 0 & 0 & S_3 \end{bmatrix}.$$

Числа S_1, S_2, S_3 называются *главными компонентами* тензора или свойства, к которому он относится.

Приведение тензора к главным осям позволяет упростить описание данного свойства. Уравнение (4) заменяется на уравнение

$$p_i = S_i q_i \text{ или } p_i = T_i q_i. \quad (18)$$

В частности, для электропроводности вместо (1) можно записать

$$j_1 = \sigma_1 E_1, \quad j_2 = \sigma_2 E_2, \quad j_3 = \sigma_3 E_3. \quad (19)$$

Сравнение уравнения (17) с каноническим уравнением поверхности второго порядка

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1 \quad (20)$$

показывает, что полуоси характеристической поверхности имеют длину $1/\sqrt{S_1}$, $1/\sqrt{S_2}$, $1/\sqrt{S_3}$. Если величины S_1 , S_2 , S_3 положительны, то поверхность (17) представляет собой эллипсоид; если одна из них отрицательна, поверхность (17) является однополостным гиперболоидом; если отрицательны два главных компонента, поверхность (17) — это двуплостный гиперболоид (рис. 4.1.1). Если отрицательны все три коэффициента, то поверхность есть мнимый эллипсоид.

Главные компоненты тензора электропроводности всегда положительны; характеристическая поверхность электропроводности имеет вид эллипсоида (мы не говорим здесь о сверхпроводниках). Главные значения магнитной восприимчивости бывают как поло-

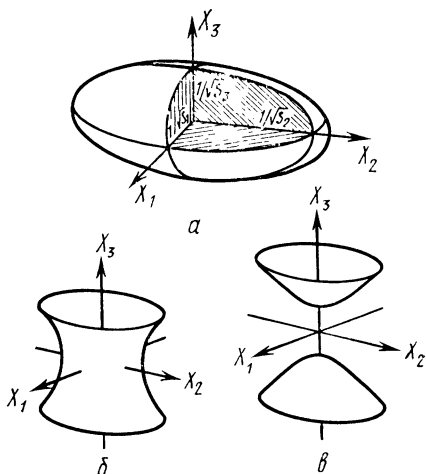


Рис. 4.1.1. Характеристические поверхности тензора второго ранга S : a — эллипсоид, b — одноплостный гиперболоид, c — двуплостный гиперболоид

жительными, так и отрицательными; в первом случае кристалл называют парамагнитным, а во втором случае — диамагнитным. Известны кристаллы, которые парамагнитны вдоль одной оси и диамагнитны вдоль другой. Главные компоненты тензора теплового расширения α чаще всего положительны. Однако встречаются исключения. Гексагональные кристаллы кальцита при нагревании расширяются вдоль оси третьего порядка ($\alpha_3 > 0$) и сжимаются по направлениям, лежащим в перпендикулярной плоскости ($\alpha_1 = \alpha_2 < 0$). Характеристическая поверхность в этом случае представляет собой двуплостный гиперболоид вращения. Асимптотический конус гиперболоида представляет собой семейство направлений, для которых коэффициент теплового расширения равен нулю.

Если симметричный тензор второго ранга приведен к главным осям, число его независимых компонентов в общем случае уменьшается до трех. Но число независимых параметров, описывающих соответствующее свойство, все равно остается равным шести, так как для определения ориентации характеристической поверхности нужно задать три угла между главными осями и соответствующими осями координат кристалла (углы ϑ_1 , ϑ_2 , ϑ_3).

С повышением симметрии кристалла число независимых параметров уменьшается, поскольку симметрия накладывает ограничения на форму и ориентацию характеристической поверхности. Зависимость числа независимых параметров, формы и ориентации

характеристической поверхности (для случая эллипсоида) от принадлежности кристалла к той или иной сингонии представлена в табл. 11. Эта зависимость регламентируется принципом Неймана, согласно которому *точечная группа, описывающая симметрию любого макроскопического свойства кристалла, включает в себя точечную группу кристалла в качестве подгруппы*. Иными словами, симметрия свойства может быть выше симметрии кристалла, может быть равна ей, но не может быть ниже.

Таблица 11

Зависимость параметров, формы и ориентации характеристической поверхности от симметрии кристалла

Сингония	Ограничения, накладываемые на параметры	Независимые параметры	Форма и ориентация характеристической поверхности (случай эллипсоида)
Триклинная	—	S_1, S_2, S_3 $\vartheta_1, \vartheta_2, \vartheta_3$	произвольно ориентированный эллипсоид
Моноклиная	$\vartheta_3 = 0, \vartheta_1 = \vartheta_2$	$S_1, S_2, S_3, \vartheta_1$	эллипсоид, одна из осей которого совмещена с осью Z кристалла
Ортогональная	$\vartheta_1 = \vartheta_2 = \vartheta_3 = 0$	S_1, S_2, S_3	эллипсоид, оси которого совмещены с кристаллографическими осями
Сингонии средней категории	$\vartheta_3 = 0, S_1 = S_2$	S_1, S_3	эллипсоид вращения, ось вращения которого совмещена с осью Z кристалла
Кубическая	$S_1 = S_2 = S_3$	S	сфера

Остановимся еще на том, как с помощью тензоров и соответствующих им поверхностей можно охарактеризовать *свойство в данном направлении*. При этом снова обратимся к такому типичному свойству, как электропроводность.

Поле с напряженностью \mathbf{E} порождает в кристалле ток с плотностью \mathbf{j} , причем вектор \mathbf{j} , вообще говоря, содержит как составляющую j_{\parallel} , параллельную \mathbf{E} , так и составляющую j_{\perp} , перпендикулярную \mathbf{E} . Электропроводностью σ в направлении \mathbf{E} называется величина j_{\parallel}/E .

Пусть заданное направление определяется направляющими косинусами l_1, l_2, l_3 , которые являются компонентами единичного вектора \mathbf{l} . Вектор \mathbf{E} , направленный вдоль \mathbf{l} , имеет составляющие l_1E, l_2E, l_3E . Согласно уравнениям (19) компоненты вектора \mathbf{j} равны $\sigma_1 l_1 E, \sigma_2 l_2 E, \sigma_3 l_3 E$. Составляющая j_{\parallel} равна сумме компонентов \mathbf{j} , спроектированных на направление \mathbf{E} , т. е.

$$j_{\parallel} = l_1^2 \sigma_1 E + l_2^2 \sigma_2 E + l_3^2 \sigma_3 E. \quad (21)$$

Следовательно, удельная электропроводность в направлении \mathbf{l} равна

$$\sigma = l_1^2 \sigma_1 + l_2^2 \sigma_2 + l_3^2 \sigma_3. \quad (22)$$

В частном случае для кристаллов средней категории

$$\sigma = \sigma_1 \sin^2 \delta + \sigma_3 \cos^2 \delta, \quad (23)$$

где δ — угол между \mathbf{l} и главной осью симметрии.

В более общем виде для тензора, записанного относительно произвольных осей, нетрудно получить

$$\sigma = \sigma_{ij} l_i l_j. \quad (24)$$

Уравнение типа (24) справедливо и для несимметричного тензора.

Рассмотрим в эллипсоиде электропроводности радиус-вектор \mathbf{r} , который соединяет центр эллипсоида с произвольной точкой поверхности, имеющей координаты x_i ($i=1, 2, 3$). Уравнение эллипсоида имеет вид

$$\sigma_{ij} x_i x_j = 1. \quad (25)$$

Подставляя в (25) очевидное выражение $x_i = r l_i$, где l_i — направляющие косинусы вектора \mathbf{r} , находим

$$r^2 \sigma_{ij} l_i l_j = 1, \quad (26)$$

или, используя (24),

$$\sigma = 1/r^2 \text{ и } r = 1/\sqrt{\sigma}. \quad (27)$$

С частным случаем последнего выражения мы уже встречались, говоря о полуосях характеристических поверхностей.

Плоскости, касательной к эллипсоиду электропроводности в точке с координатами x_i , отвечает уравнение

$$r l_1 \sigma_1 x_1 + r l_2 \sigma_2 x_2 + r l_3 \sigma_3 x_3 = 1. \quad (28)$$

Следовательно, нормаль к этой плоскости имеет направляющие косинусы, пропорциональные $l_1 \sigma_1$, $l_2 \sigma_2$, $l_3 \sigma_3$, т. е. она параллельна вектору \mathbf{j} .

Аналогичные формулы справедливы для любого свойства, описываемого симметричным тензором второго ранга:

$$S = 1/r^2, \quad r = 1/\sqrt{S}. \quad (29)$$

Таким образом, длина всякого радиус-вектора характеристической поверхности второго порядка обратно пропорциональна корню квадратному из величины S , представляющей собой свойство в данном направлении. В случае гиперболоида и мнимого эллипсоида появляются мнимые радиус-векторы; здесь можно использовать поверхность $S_{ij} x_i x_j = -1$, для которой справедливо соотношение $r = 1/\sqrt{-S}$. Очевидно, что для направлений, которым соответствует радиус-вектор, равный бесконечности (асимптотические поверхности гиперболоидов), величина свойства S равна нулю.

Наконец, если тензор S связывает векторные свойства \mathbf{p} и \mathbf{q} , то, проведя плоскость, касательную к характеристической поверхности S в точке, которая определяется вектором \mathbf{q} , и восстановив нормаль к этой плоскости, получим направление вектора \mathbf{p} .

4.2. ПИРО- И ПЬЕЗОЭФФЕКТ

Теперь сосредоточим внимание на двух физических свойствах, присущих только кристаллам.

Первое из них — *пироэффект*, заключающийся в изменении поляризации непроводящего или малопроводящего электрический ток кристалла при изменении температуры. Изменение поляризации проявляется в возникновении или исчезновении, увеличении или уменьшении электрических зарядов на поверхности кристалла. Формула пироэффекта такова: $\mathbf{P} = \rho \Delta T$, где \mathbf{P} — поляризация, обусловленная изменением температуры ΔT , ρ — вектор пироэффекта (тензор первого ранга). Если разложить вектор поляризации \mathbf{P} по трем декартовым осям координат, то $P_i = \rho_i \Delta T$, где $i = 1, 2, 3$, ρ_i — компоненты тензора пироэффекта.

Очевидно, что пироэффект может наблюдаться только по единичному направлению. Кроме того, в соответствии с принципом Неймана это направление должно быть полярным. В разделе 1.8 отмечалось, что такие направления присутствуют только в точечных группах из семейств вращающегося и неподвижного конусов. Среди них имеется лишь десять кристаллографических групп:

$$\begin{array}{cccccc} 1, & 2, & 3, & 4, & 6, & \\ m, & 2m, & 3m, & 4m, & 6m. & \end{array}$$

В асимметричном кристалле всякое направление — единичное и полярное; компоненты ρ_i могут приобретать любые значения. В кристалле симметрии m вектор ρ должен лежать в плоскости зеркального отражения; если эта плоскость перпендикулярна оси X_3 , то $\rho_3 = 0$. В прочих перечисленных группах единичное полярное направление совпадает с поворотной осью симметрии; если эта ось совмещена с осью X_3 , то для кристаллов с такой симметрией $\rho_1 = \rho_2 = 0$.

Другое специфическое свойство кристаллов — *пьезоэффект*, представляющий собой изменение поляризации диэлектрического кристалла при деформации. Точнее, речь идет о кристалле, к которому приложено *механическое напряжение*. Напомним, что последнее имеет размерность силы, отнесенной к единице площади.

В общем случае напряженное состояние тела характеризуется симметричным тензором второго ранга f :

$$\begin{bmatrix} f_{11} & f_{12} & f_{13} \\ f_{21} & f_{22} & f_{23} \\ f_{31} & f_{32} & f_{33} \end{bmatrix}.$$

Конкретный смысл компонентов этого тензора виден из рис. 4.2.1, на котором показаны силы, действующие на грани единичного куба, находящегося внутри напряженного тела. Компоненты f_{11} , f_{22} , f_{33} называются нормальными; их положительные значения соответствуют растяжению, а отрицательные — сжатию вдоль координатных осей. Компоненты f_{23} , f_{13} , f_{12} — сдвиговые; они характеризуют

напряжения, приложенные тангенциально по отношению к осям координат.

Формула пьезоэффекта: $P = df$, где P — поляризация, обусловленная напряжением f , d — тензор пьезоэффекта. Это симметричный тензор третьего ранга, содержащий 27 пьезоэлектрических мо-

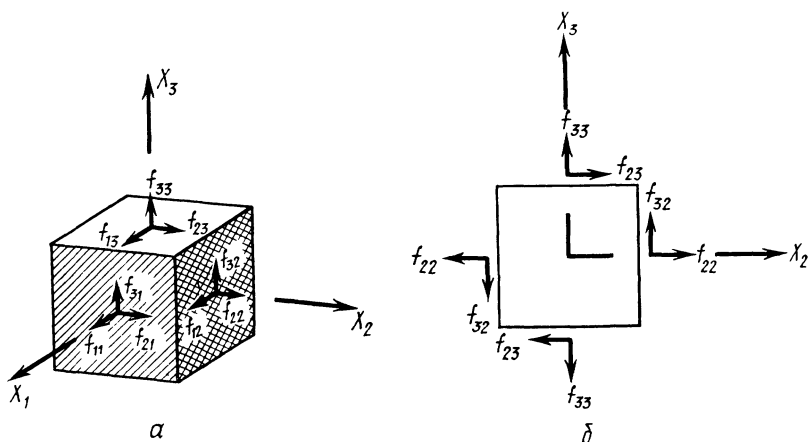


Рис. 4.2.1. Компоненты тензора напряжений f_{ij} :
 а — силы, действующие на грани единичного куба в напряженном теле,
 б — проекция вдоль оси X_1

дулей d_{ijk} , из которых лишь 18 независимых ($d_{ijk} = d_{ikj}$). Составляющие вектора поляризации выражаются следующим образом:

$$P_i = d_{i11}f_{11} + d_{i12}f_{12} + d_{i13}f_{13} + d_{i21}f_{21} + d_{i22}f_{22} + \\ + d_{i23}f_{23} + d_{i31}f_{31} + d_{i32}f_{32} + d_{i33}f_{33}.$$

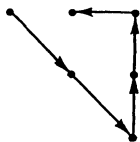
Отсюда ясен физический смысл каждого из пьезоэлектрических модулей. Пусть, например, к кристаллу приложено только нормальное напряжение f_{11} вдоль оси X_1 . Тогда $P_1 = d_{111}f_{11}$, $P_2 = d_{211}f_{11}$, $P_3 = d_{311}f_{11}$. Следовательно, коэффициент d_{111} определяет составляющую поляризации по оси X_1 при растяжении или сжатии вдоль оси X_1 , коэффициент d_{211} — составляющую поляризации по оси X_2 , а d_{311} — составляющую поляризации по оси X_3 при такой деформации. Аналогично находится смысл остальных модулей.

Тензор третьего ранга представляет собой таблицу в форме куба, которую можно выписать по слоям в следующем виде:

1 слой	2 слой	3 слой
$d_{111} \ d_{112} \ d_{113}$	$d_{211} \ d_{212} \ d_{213}$	$d_{311} \ d_{312} \ d_{313}$
$d_{121} \ d_{122} \ d_{123}$	$d_{221} \ d_{222} \ d_{223}$	$d_{321} \ d_{322} \ d_{323}$
$d_{131} \ d_{132} \ d_{133}$	$d_{231} \ d_{232} \ d_{233}$	$d_{331} \ d_{332} \ d_{333}$

Исключая из числа этих модулей те, которые не являются независимыми, обычно переходят к более коротким матричным обозна-

чениям. При этом независимые модули тензора в каждом слое считаются в следующем порядке:



Затем их выписывают в виде строки матрицы, и те модули, которые относятся к сдвиговым напряжениям ($j \neq k$), умножают на два:

$$\begin{pmatrix} d_{111} & d_{122} & d_{133} & 2d_{123} & 2d_{113} & 2d_{112} \\ d_{211} & d_{222} & d_{233} & 2d_{223} & 2d_{213} & 2d_{212} \\ d_{311} & d_{322} & d_{333} & 2d_{323} & 2d_{313} & 2d_{312} \end{pmatrix}.$$

Умножение на два, как будет видно из дальнейшего, диктуется удобством записи уравнения пьезоэффекта в матричной форме. Переходя к матричным обозначениям $d_{i11}=d_{i1}$, $d_{i22}=d_{i2}$, $d_{i33}=d_{i3}$, $2d_{i23}=d_{i4}$, $2d_{i13}=d_{i5}$, $2d_{i12}=d_{i6}$, получаем

$$\begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix}.$$

Если преобразовать соответственно обозначения компонентов тензора напряжений

$$\begin{bmatrix} f_{11} & f_{12} & f_{13} \\ f_{21} & f_{22} & f_{23} \\ f_{31} & f_{32} & f_{33} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} f_1 & f_6 & f_5 \\ f_6 & f_2 & f_4 \\ f_5 & f_4 & f_3 \end{bmatrix},$$

то величина поляризации при пьезоэффекте определяется формулой

$$P_i = d_{i1}f_1 + d_{i2}f_2 + d_{i3}f_3 + d_{i4}f_4 + d_{i5}f_5 + d_{i6}f_6.$$

Остановимся детальней на физическом смысле матрицы пьезоэффекта. Строки этой матрицы соответствуют составляющим вектора поляризации P_1 , P_2 , P_3 , а столбцы — компонентам тензора напряжений: нормальным f_1 , f_2 , f_3 и сдвиговым f_4 , f_5 , f_6 . В качестве примера приведем матрицу такого типичного пьезоэлектрика, как кварц:

$$\begin{pmatrix} -2,3 & 2,3 & 0 & -0,67 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0,67 & 4,6 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times 10^{-12} \text{ К/Н}.$$

Вид этой матрицы показывает, что:

1) при нормальной деформации вдоль оси X_1 и вдоль оси X_2 кристалл поляризуется по оси X_1 , векторы поляризации в этих двух случаях одинаковы по величине, но противоположны по направлению;

2) при деформации вдоль оси X_3 поляризация не возникает;
 3) сдвиговые напряжения относительно осей X_1 и X_2 приводят к равной по величине, но противоположной по направлению поляризации вдоль этих осей;

4) сдвиговое напряжение относительно оси X_3 вызывает поляризацию вдоль оси X_2 ;

5) ни при каких напряжениях не возникает поляризации по оси X_3 .

Численные значения пьезоэлектрических модулей позволяют количественно связать величину поляризации с компонентами тензора напряжений.

Наличие в кристалле элементов симметрии приводит к уменьшению числа независимых пьезоэлектрических модулей; при этом некоторые из них или даже все сразу могут оказаться необходимо равными нулю. Для установления подобных закономерностей удобно пользоваться *методом прямой проверки*, который основан на том, что компоненты тензора преобразуются аналогично соответствующим произведениям координат (см. предыдущий раздел).

Рассмотрим кристалл с симметрией $\bar{1}$. Действие центра инверсии на оси координат можно записать следующим образом: $X_i \rightarrow -X_i$. Это значит, что координаты произвольной точки x_i преобразуются в $-x_i$. Возьмем, например, компонент тензора d_{133} ; он должен преобразовываться подобно произведению координат $x_1 x_3^2$. Последнее под действием центра преобразуется в $-x_1 x_3^2$. Следовательно, $d_{133} = -d_{133}$, а это возможно только при $d_{133} = 0$. Очевидно, что подобный результат получится и для любого другого коэффициента d_{ijk} . Это значит, что в centrosимметричном кристалле пьезоэффект невозможен.

Действуя методом прямой проверки, найдем в качестве примеров закономерности пьезоэффекта для точечных групп 2 и $\bar{4}$.

Ось 2, направленная вдоль оси X_3 , преобразует оси координат по закону $X_1 \rightarrow -X_1, X_2 \rightarrow -X_2, X_3 \rightarrow X_3$. Отсюда вытекает, например,

$$\begin{aligned} x_1^3 &= -x_1^3, & d_{111} &= 0; \\ x_1 x_2^2 &= -x_1 x_2^2, & d_{122} &= 0; \\ x_1 x_3^2 &= -x_1 x_3^2, & d_{133} &= 0, \\ x_1 x_2 x_3 &= x_1 x_2 x_3, & d_{123} &\neq 0 \text{ и т. д.} \end{aligned}$$

Очевидно, что не обратятся в нуль лишь те модули, индекс которых содержит одну или три цифры 3. Соответствующая матрица схематически изобразится в виде

$$\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \oplus & \oplus & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \oplus & \oplus & \cdot \\ \oplus & \oplus & \oplus & \cdot & \cdot & \oplus \end{pmatrix},$$

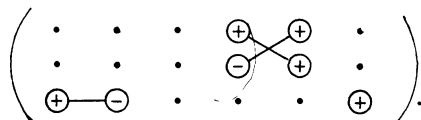
где точкой обозначены модули, равные нулю, а значком \oplus — модули, неравные нулю. Это значит, что при сжатии или растяжении вдоль осей X_1, X_2 и X_3 , а также при наличии сдвигового напряжения f_3 , перпендикулярного оси X_3 , поляризация может возникнуть только в направлении оси X_3 . Если к кристаллу приложить сдвиговые напряжения f_4 и f_5 , перпендикулярные осям X_1 и X_2 , то возникнет поляризация, направленная вдоль этих осей.

В матрице, написанной для каждого конкретного вещества, на месте точек будут стоять нули, а на месте значков \oplus — числовые значения соответствующих модулей. Это позволит точно рассчитать величину и направление вектора поляризации в зависимости от имеющихся деформирующих напряжений.

Ось $\bar{4}$ включает в себя ось 2. Поэтому, переходя к точечной группе $\bar{4}$, достаточно рассмотреть только те модули, которые не обратились в нуль в группе 2. Закон преобразования осей координат осью $\bar{4}$ таков $X_1 \rightarrow -X_2, X_2 \rightarrow X_1, X_3 \rightarrow -X_3$. (К аналогичным выводам приведет схема $X_1 \rightarrow X_2, X_2 \rightarrow -X_1, X_3 \rightarrow -X_3$, которая получится, если изменить направление вращения.) Следовательно,

$$\begin{aligned} x_3 x_1^2 &= -x_3 x_2^2, & d_{311} &= -d_{322}; \\ x_3^3 &= -x_3^3, & d_{333} &= 0; \\ x_1 x_2 x_3 &= x_2 x_1 x_3, & d_{123} &= d_{213}; \\ x_1^2 x_3 &= -x_2^2 x_3, & d_{113} &= -d_{223}; \\ x_3 x_1 x_2 &= x_3 x_2 x_1, & d_{312} &= d_{321}, d_{312} \neq 0. \end{aligned}$$

Схема матрицы имеет вид



Здесь соединены кружки, соответствующие одинаковым по абсолютной величине модулям; значки \ominus обозначают модули противоположного знака.

Описанный метод прямой проверки неудобен для кристаллов гексагональной сингонии. Более общий метод анализа приводит к следующим соотношениям:

для оси третьего порядка

$$d_{111} = -d_{122} = -d_{212}, \quad d_{222} = -d_{112} = -d_{211},$$

для оси шестого порядка

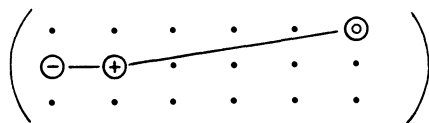
$$d_{111} = d_{112} = d_{122} = d_{211} = d_{212} = d_{222} = 0,$$

кроме того, для осей третьего и шестого порядков

$$d_{113} = d_{223}, \quad d_{123} = -d_{213}, \quad d_{311} = d_{322},$$

$$d_{133} = d_{233} = d_{312} = d_{313} = d_{323} = 0.$$

С помощью этих равенств можно изобразить схему матрицы для любой точечной группы гексагональной сингонии. Например, для группы $\bar{6}m2$ матрица выглядит следующим образом (ось X_1 перпендикулярна плоскости m):



Здесь двойной кружок обозначает модуль с удвоенной величиной и противоположным знаком.

Анализ матриц пьезоэффекта 32 точечных кристаллографических групп показывает, что пьезоэффект невозможен лишь в центросимметричных кристаллах и в кристаллах симметрии 432. Следует иметь в виду, что пьезоэффект возникает как по полярным направлениям, так и по направлениям, которые в исходном ненапряженном кристалле не являются полярными: при деформации неполярное направление может стать полярным.

4.3. ДВУПРЕЛОМЛЕНИЕ, ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И ЭНАНТИОМОРФИЗМ КРИСТАЛЛОВ

Явление двупреломления заключается в следующем. Неполяризованный луч света, входя в кристалл, распадается на два луча, поляризованных во взаимно перпендикулярных плоскостях и имеющих различную скорость (рис. 4.3.1). Поскольку показатель пре-

ломления n равен c/v , где c — скорость света в вакууме, v — скорость света в данной среде, показатели преломления этих двух лучей также различны.

Поместим внутри кристалла светящуюся точку O и рассмотрим произвольную световую нормаль¹ OM (рис. 4.3.2). Вдоль этой нормали, вообще говоря, распространяются две световые волны, име-

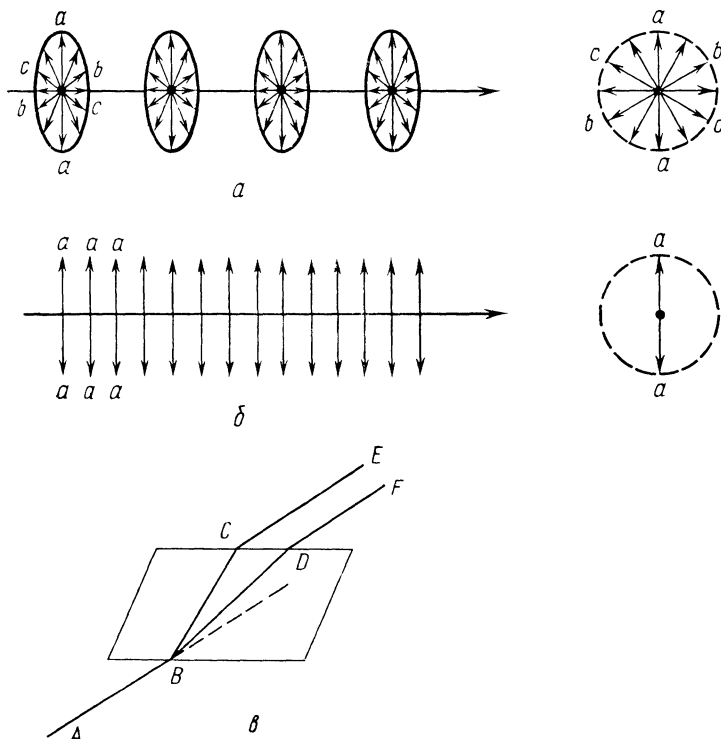


Рис. 4.3.1. Двупреломление и поляризация света в кристалле: a — естественный неполяризованный свет (отрезки aa , bb , cc показывают направление световых колебаний); b — плоскополяризованный свет; v — неполяризованный луч AB , двупреломляясь, порождает лучи CE и DF , поляризованные во взаимно перпендикулярных плоскостях

ющие скорости v_1 и v_2 и показатели преломления n_1 и n_2 . Пусть направление отрезка A_1A_1 совпадает с направлением колебаний первой волны, а его длина равна (в некотором произвольном масштабе) показателю n_1 . Отрезок B_1B_1 , перпендикулярный A_1A_1 , аналогично характеризует вторую волну. Можно доказать, что множество точек A_1 и B_1 , соответствующих разнообразным нормальям OM , представляет собой эллипсоид, называемый *оптической индикатрисой*. Значения n , соответствующие координатным осям ин-

¹ Световой нормалью называется перпендикуляр к фронту световой волны.

дикатрисы, называются *главными* показателями преломления. Максимальный из них обозначают N_g , второй по величине — N_m , минимальный — N_p ¹. В некоторых случаях оптическая индикатриса имеет вид эллипсоида вращения или шара.

Форма и ориентация оптической индикатрисы в кристалле определяется принципом Неймана (см. раздел 4.1). Согласно этому

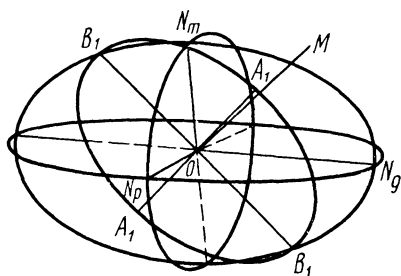


Рис. 4.3.2. Построение оптической индикатрисы

принципу оптическая индикатриса кристалла высшей категории (кубическая сингония) представляет собой шар. Менее симметричный эллипсоид не может включить в себя всю совокупность элементов симметрии кубических точечных групп. Следовательно, в кубическом кристалле световые волны распространяются по всем направлениям с одинаковой скоростью и имеют одинаковые показатели преломления ($N_g = N_m = N_p = N$),

т. е. двупреломление не наблюдается. Это значит, что такие кристаллы оптически *изотропны*.

Кристаллам средней категории (тетрагональная и гексагональная сингонии) соответствует индикатриса в форме эллипсоида вращения, причем круговое сечение последнего располагается перпендикулярно оси высшего порядка. Здесь возможны два случая: 1) $N_g > N_m = N_p$ (вытянутый эллипсоид), 2) $N_g = N_m > N_p$ (сжатый эллипсоид) (рис. 4.3.3). В первом случае кристаллы называются *оптически положительными*, во втором — *оптически отрицательными*. Световой луч, который идет вдоль оси высшего порядка, не поляризуется и не раздваивается. Любой радиус кругового сечения, перпендикулярного этой оси, является возможным направлением колебаний.

Направление, по которому свет не испытывает двупреломления, называется *оптической осью*. Кристаллы средней категории одноосны. В кристалле высшей категории всякое направление представляет собой оптическую ось.

Индикатриса кристалла низшей категории ввиду отсутствия осей симметрии высшего порядка имеет форму эллипсоида с тремя неравными осями $N_g > N_m > N_p$ (собственная симметрия такого эллипсоида *mmm*). В этом эллипсоиде есть два круговых сечения с диаметром N_m и соответственно две оптические оси (A_1A_1' и A_2A_2' на рис. 4.3.4), лежащие в плоскости N_gN_p . Острый угол между оптическими осями принято обозначать $2V$. Если с биссектрисой этого угла совпадает направление показателя N_g (как это имеет место

¹ Индексы *g*, *m*, *p* происходят от французских слов «grand» — большой, «moyen» — средний, «petit» — маленький.

на рис. 4.3.4), кристалл считается оптически положительным; если же по биссектрисе угла $2V$ идет направление N_p , кристалл оптически отрицателен.

Для ортогонального кристалла ориентация оптической индикатрисы жестко фиксирована: согласно принципу Неймана ее полуоси должны быть совмещены с тремя взаимно перпендикулярными особыми направлениями (с осями 2 или $\bar{2}$). В кристаллах моноклинной сингонии особое направление только одно (ось 2 или $\bar{2}$). С ним должна совпадать одна из осей индикатрисы, соответствующая одному из трех главных показателей преломления. Для полного описания ориентации индикатрисы относительно си-

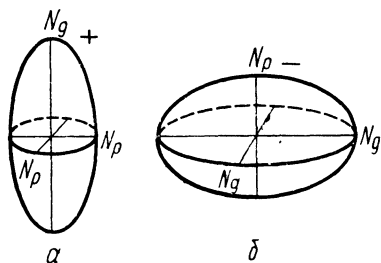


Рис. 4.3.3. Оптические индикатрисы кристаллов средней категории: а — положительный кристалл, б — отрицательный кристалл

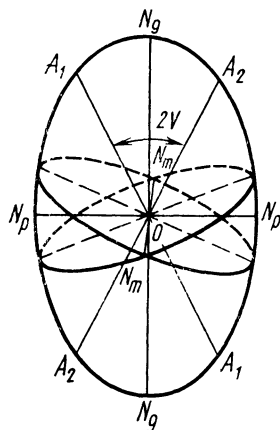


Рис. 4.3.4. Оптическая индикатриса кристалла нижней категории (случай оптически положительного кристалла)

стемы координат кристалла необходим один угловой параметр, который на рис. 4.3.5 обозначен буквой α . Наконец, в триклинной сингонии особых направлений нет. Поэтому ориентация индикатрисы может быть в принципе любой. Нетрудно видеть, что вид и ориентация оптической индикатрисы зависят от симметрии так же, как вид и ориентация характеристической поверхности, соответствующей тензору второго ранга (см. табл. 11).

Таким образом, кристаллы средней и нижней категории оптически *анизотропны*, т. е. обладают разными оптическими свойствами по разным направлениям. Важно отметить, что форма оптической индикатрисы, а следовательно, и численные значения оптических констант заметно меняются в зависимости от длины световой волны. Это явление называется *дисперсией* оптической индикатрисы.

Помимо эффекта двупреломления в некоторых кристаллах наблюдается *оптическая активность*: при прохождении монохроматического плоскополяризованного луча через кристаллическое вещество плоскость поляризации поворачивается на угол α , пропорциональный пути света в кристалле.

Оптической активностью в первую очередь могут обладать кристаллы, точечная группа симметрии которых не содержит центра инверсии, плоскостей симметрии и других инверсионных осей более высокого порядка. Кристаллические многогранники в этом случае хиральны, и кристаллы проявляют *энантиоморфизм*, т. е. способ-

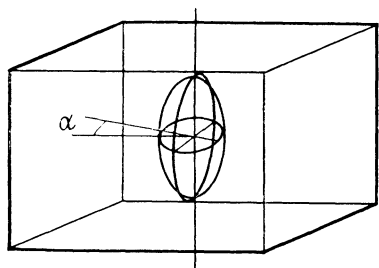


Рис. 4.35. Ориентация оптической индикатрисы в моноклинном кристалле

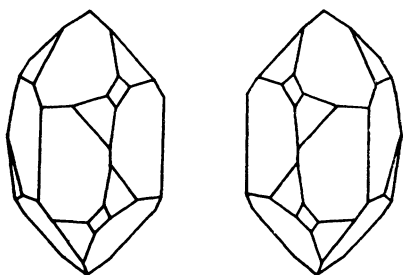


Рис. 4.36. Энантиоморфные кристаллы кварца

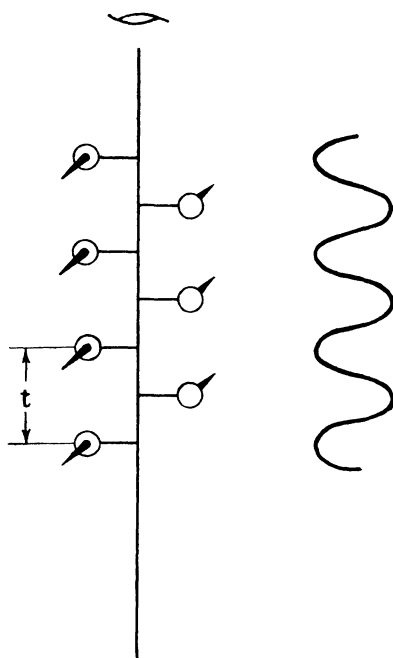


Рис. 5.1.1. Фигуры с винтовой осью 2_1

ность существовать в виде двух зеркально равных форм. Так, кристаллы кварца бывают левыми и правыми (рис. 4.3.6); они проявляют оптическую активность, причем левые кристаллы вращают плоскость поляризации света в одну сторону, а правые кристаллы — в другую.

Особенно ярко оптическая активность проявляется при распространении света вдоль оптической оси, где нет двупреломления. В кубических оптически активных кристаллах каждое направление есть оптическая ось и удельное вращение (поворот плоскости поляризации на единицу пути света) во всех направлениях одинаково. Специфическая картина наблюдается в кристаллах низшей категории, где имеются две оптические оси. В случае симметрии 222 эти оси симметрически эквивалентны; поэтому вращение вокруг обеих осей происходит в одном направлении и на одинаковый угол. В кристаллах симметрии 1 оптические оси независимы и удельные

вращения для этих направлений могут различаться и по величине и по знаку. Если же кристаллы имеют симметрию 2 , возможна как первая, так и вторая ситуация в зависимости от того, лежит ли ось симметрии в плоскости оптических осей или перпендикулярна к этой плоскости.

Детальный теоретический анализ явления оптической активности показывает¹, что этим свойством могут обладать не только кристаллы без инверсионных осей, но и кристаллы, относящиеся к точечным группам $\bar{4}$, $\bar{4}2m$, m , $mm2$. Однако вращение плоскости поляризации света, распространяющегося вдоль оптической оси, допустимо только в двух последних из этих групп при условии, что оптические оси не лежат в плоскости симметрии. В этом случае вдоль обеих осей величина вращения одинакова, а его направление противоположно.

¹ Принципы и результаты такого анализа описаны в книге Ю. И. Сиротина и М. П. Шаскольской (см. список рекомендованной литературы).

ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ

5.1. ОТКРЫТЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ
И ИХ ИЗОБРАЖЕНИЕ

Для описания симметрии бесконечных периодических фигур, какими являются, в частности, модели кристаллических структур, кроме закрытых элементов симметрии приходится использовать и открытые. Особенность последних заключается в том, что соответствующие им симметрические операции содержат в себе поступательное движение. В этом разделе мы дадим лишь общее описание открытых элементов симметрии; более глубокий (теоретико-групповой) подход к вопросу представлен в разделе 5.7.

Существует три типа открытых элементов симметрии: оси трансляций, винтовые оси и плоскости скользящего отражения.

Оси трансляций фактически уже были рассмотрены в главе 3. Им в точности соответствуют узловые ряды. Наличие такого ряда означает, что фигура совмещается сама с собой при сдвиге на величину вектора, соединяющего соседние узлы.

Винтовые оси n -го порядка, обозначаемые n_q , — это прямые, которые обладают следующим свойством: фигура совмещается сама с собой при повороте на угол $\varphi = 360^\circ/n$ вокруг такой прямой с последующим сдвигом вдоль нее на величину $\tau = tq/n$, где t — кратчайшая трансляция по данному направлению, q — целое число. На

рис. 5.1.1—5.1.4 показаны примеры фигур, обладающих различными винтовыми осями. В конкретных задачах, связанных с использованием открытых элементов симметрии, обычно достаточно иметь в виду ось n_q , для которых $0 \leq q < n$, т. е. оси 2_0 , 2_1 ; 3_0 , 3_1 , 3_2 ; 4_0 , 4_1 , 4_2 , 4_3 ; ... (оси n_0 — в сущно-

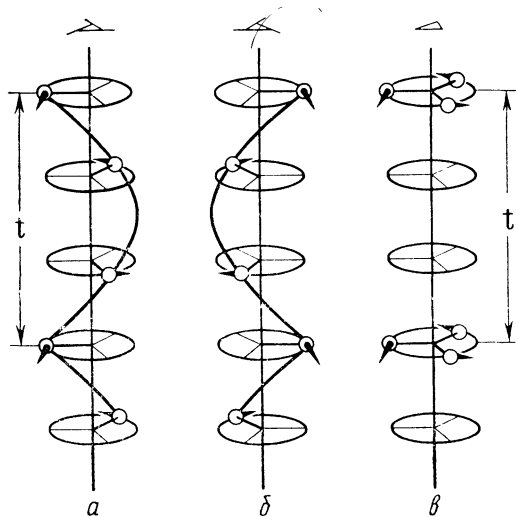


Рис. 5.12. Фигуры с винтовыми осями третьего порядка: a — ось 3_1 ; $б$ — ось 3_2 ; $в$ — для сравнения показано действие поворотной оси 3 (или 3_0) при наличии трансляции t , направленной вдоль оси

сти уже не винтовые, а поворотные оси, которые, таким образом, предстают как частный случай винтовых осей) (см. рис. 5.1.2, в).

Фигуры с осями n_Q , показанные на рис. 5.1.1—5.1.3, хиральны. Важно обратить внимание на то, что если отразить фигуру симметрии n_Q в плоскости, то полученная фигура будет иметь симметрию n_{n-Q} . Следовательно, оси n_Q и n_{n-Q} составляют энантиомерную

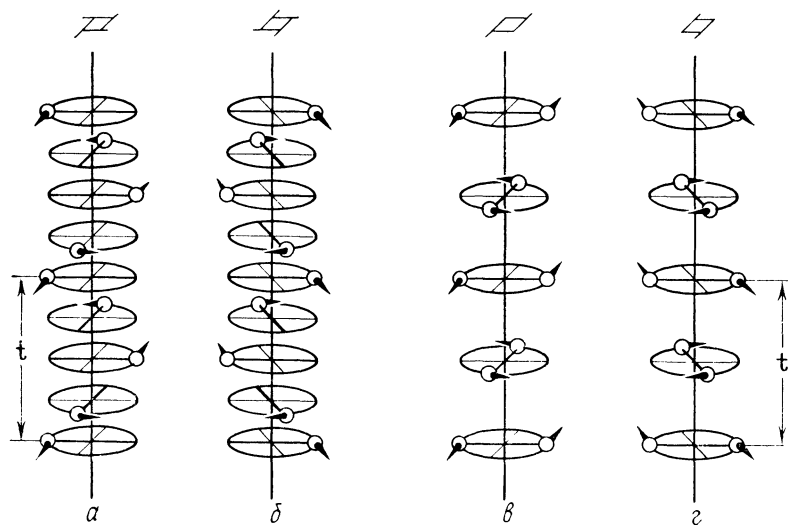


Рис. 5.1.3. Фигуры с винтовыми осями четвертого порядка
а, б — оси 4_1 и 4_3 энантиомерны; в, з — ось 4_2 автоэнантиомерна

пару (см. раздел 1.8). Такими парами являются оси 3_1 и 3_2 (рис. 5.1.2), 4_1 и 4_3 (рис. 5.1.3), 5_1 и 5_4 , 5_2 и 5_3 и т. д. Оси 2_1 , 4_2 , 6_3 и т. п. автоэнантиомерны, т. е. каждая из них энантиомерна сама по себе. Например, если отразить в плоскости хиральную фигуру симметрии 4_2 , то получим зеркально равную фигуру той же самой симметрии (см. рис. 5.1.3, в, з).

Энантиоморфизм кристаллов очень часто связан именно с тем, что в структуре одной из форм присутствует ось n_Q , а в структуре зеркально равной формы — ось n_{n-Q} . Именно так дело обстоит в случае кварца (см. рис. 4.3.6), энантиоморфные кристаллы которого имеют структуры с осями 3_1 и 3_2 соответственно.

Плоскость скользящего отражения, часто обозначаемая в общем случае буквой g , — элемент симметрии, действующий следующим образом: фигура самосовмещается после отражения в этой плоскости и сдвига (скольжения) δ или $-\delta$ на половину кратчайшей трансляции в некотором направлении, параллельном плоскости (рис. 5.1.5). В трехмерной фигуре, периодичной по трем измерениям, кристаллографические оси координат всегда можно выбрать так, что сдвиг будет направлен вдоль одной из осей коор-

динат, или вдоль граневой, или вдоль объемной диагонали элементарной ячейки. При этом обозначение плоскости скользящего отражения конкретизируется. Она обозначается буквой a , или b , или c , если сдвиг направлен вдоль оси X , или Y , или Z соответственно. Если же скольжение направлено по диагонали, плоскость, параллельная примитивной узловой сетке, обозначается¹ буквой n ,

а плоскость, параллельная централизованной узловой сетке, обозначается буквой d . Между плоскостями n и d есть существенные различия. Первая из них допускает сдвиг δ или $-\delta$ вдоль любой из двух диагоналей данной узловой сетки, и величина сдвига равна половине длины диагонали. При действии трансляций, соответствующих этой узловой сетке, возникает система точек, изображенная на рис. 5.1.6, a (эту

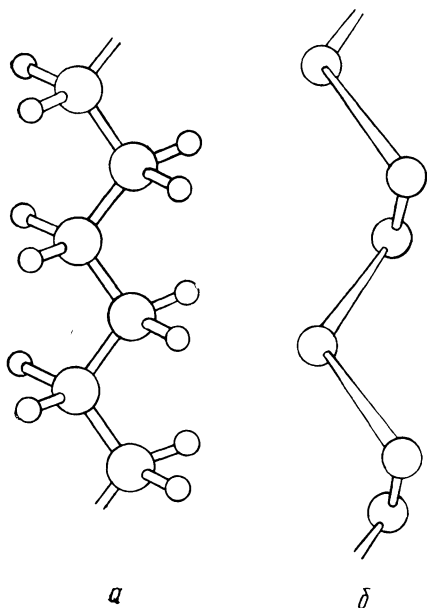


Рис. 5.1.4. Бесконечные цепи, присутствующие в полиэтилене (a) и в одной из модификаций селена (b), содержат винтовые оси 2_1 и 3_1 соответственно. В полиэтиленовой цепи есть, кроме того, плоскость скользящего отражения

систему можно получить, взяв в качестве исходной любую из точек). В случае плоскости d сдвиг равен четверти диагонали (но и здесь он составляет половину трансляции, поскольку узловая сетка центразована). При этом скольжение происходит в направлении лишь одной из двух диагоналей узловой сетки. Размножение некоторой исходной точки под действием такой симметрической операции и двумерной системы трансляций дает систему точек, показанную на рис. 5.1.6, b .

При изображении открытых элементов симметрии на чертежах используют обозначения, приведенные на рис. 5.1.7. Для узловых рядов нет стандартных обозначений — обычно их вообще не изображают на чертежах, считая, что наличие соответствующих групп трансляций подразумевается само собой. На рис. 5.1.7 показаны также графические обозначения закрытых элементов симметрии,

¹ К сожалению, общепринятые обозначения плоскостей скользящего отражения совпадают с обозначениями параметров решетки и оси симметрии n -го порядка. Поэтому здесь приходится ориентироваться на контекст.

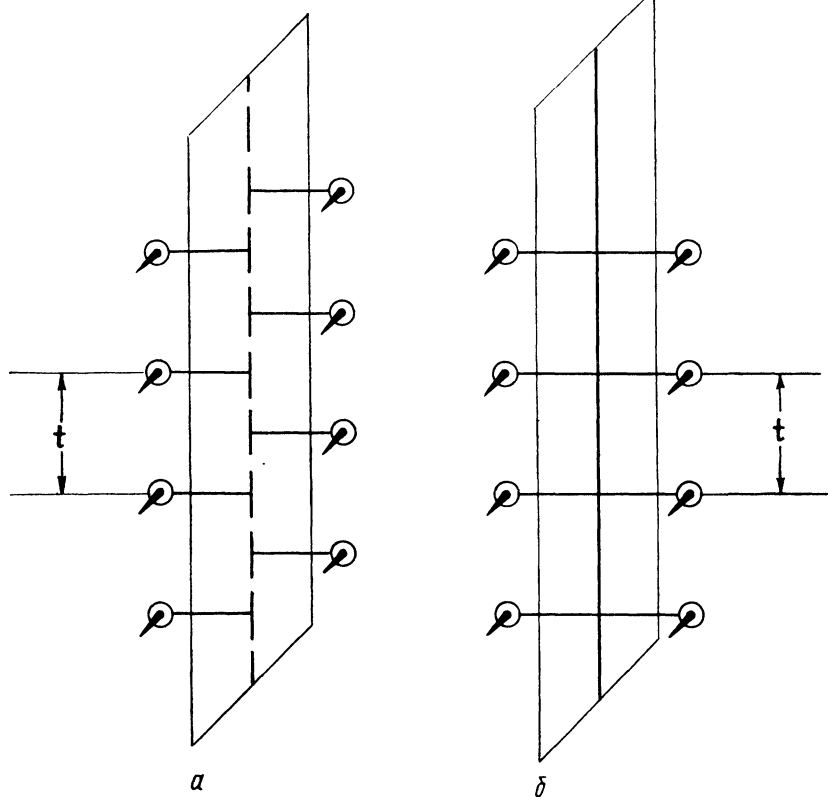


Рис. 5.1.5. Плоскость скользящего отражения:
 а — фигура с плоскостью скользящего отражения; б — для сравнения по-
 казано действие плоскости зеркального отражения при наличии трансляции
 t , параллельной этой плоскости

используемые при изображении групп симметрии периодических фигур; в некоторых случаях они отличаются от обозначений, принятых для точечных групп.

5.2. СОЧЕТАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ СИММЕТРИИ С ТРАНСЛЯЦИЯМИ

Трансляцию t , направленную под произвольным углом по отношению к какому-либо элементу симметрии, можно разложить на параллельную и перпендикулярную составляющие t_{\parallel} и t_{\perp} . Поэтому достаточно последовательно рассмотреть ситуации, которые возникают при сочетаниях различных элементов симметрии с трансляциями t_{\parallel} и t_{\perp} .

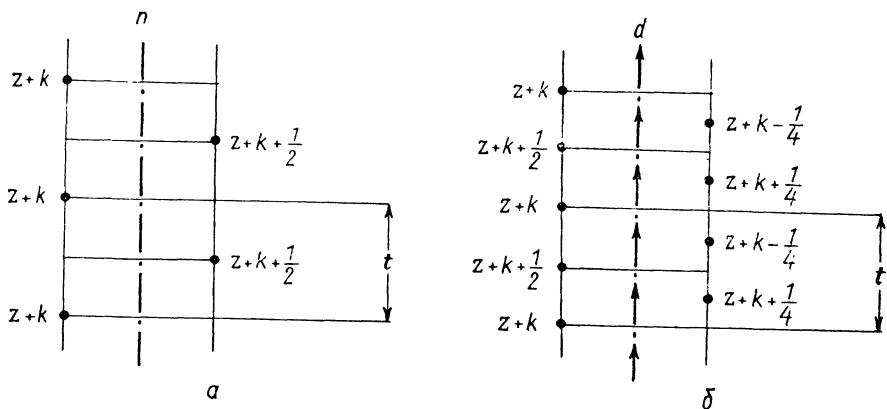


Рис. 5.1.6. Действие плоскостей скользящего отражения n и d . Указаны координаты точек по оси Z , лежащей вне плоскости чертежа (единица измерения — период c). Эти координаты включают в себя фиксированную координату z и произвольное целое число k :

a — действие плоскости n , b — действие плоскости d

Закрытые элементы симметрии				Открытые элементы симметрии							
Символ	Изображение на чертеже			Символ	Изображение на чертеже			Символ	Изображение на чертеже		
	вертик	горизонт	наклон		вертик	горизонт	наклон		вертик	горизонт	наклон
Поворотные оси				Винтовые оси				Плоскости скользящего отражения			
1	—	—	—	2 ₁				a			
2				3 ₁		—		b			
3		—		3 ₂		—		c		—	
4			—	4 ₁			—	d			
6		—	—	4 ₂			—				
Инверсионные оси				4 ₃			—				
$\bar{1}$		—	—	6 ₁		—	—				
$\bar{2}$	—			6 ₂		—	—				
$\bar{3}$		—	—	6 ₃		—	—				
$\bar{4}$			—	6 ₄		—	—				
$\bar{6}$		—	—	6 ₅		—	—				

Рис. 5.1.7. Графические изображения закрытых и открытых элементов симметрии

На рис. 5.1.2, в, где в качестве примера фигурирует ось 3, показана картина, к которой приводит комбинация поворотной оси n с трансляцией t_{\parallel} . Определение винтовой оси n_Q уже подразумевает существование некоторой трансляции, направленной вдоль этой оси. Ясно, что трансляция t_{\parallel} ею и является. Специфика инверсионных осей \bar{n} заключается в том, что они несут на себе особые точки. При сочетании оси \bar{n} с трансляцией t_{\parallel} возникает множество особых точек, отстоящих друг от друга на половину трансляции (это утверждение будет доказано в разделе 5.6). В итоге получаются расположения элементов

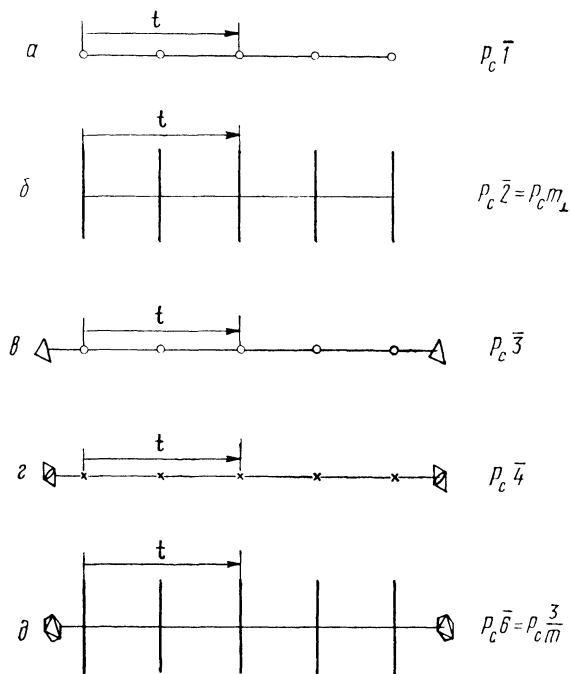


Рис. 5.2.1 Расположения элементов симметрии, возникающие при сочетании инверсионных осей \bar{n} с трансляцией t (справа указаны обозначения «дополненных инверсионных осей», о которых говорится в разделе 5.6)

тов симметрии, показанные на рис. 5.2.1. В случае центра инверсии (ось $\bar{1}$) ориентация трансляции не играет роли; сочетание t и $\bar{1}$ дает цепочку центров инверсии, где расстояние между ближайшими центрами равно $t/2$. Трансляция, параллельная оси $\bar{2}$, т. е. перпендикулярная к плоскости m , порождает систему плоскостей m , также отстоящих друг от друга на $t/2$. Вполне аналогичная картина получается и в случае плоскостей скользящего отражения (рис. 5.2.2).

Теперь рассмотрим сочетания поворотной, инверсионной или винтовой оси с перпендикулярной к ней трансляцией t_{\perp} . Здесь действует общая теорема (она доказана в разделе 5.6), которую удобно сформулировать, заменив инверсионные оси эквивалентными зеркально-поворотными осями: при наличии поворотной, винтовой или зеркально-поворотной оси n -го порядка и перпендикулярной к ней трансляции t_{\perp} возникает еще одна такая же ось, ориентированная параллельно и проходящая через центр правильного n -угольника, плоскость которого перпендикулярна к этой оси, а сторона равна t_{\perp} .

Посмотрим, как действует эта теорема применительно к разным осям. Начнем с поворотной оси 3 (рис. 5.2.3, б). Такая ось обуславливает существование трех симметрически эквивалентных трансляций t_1 , t_2 , t_3 , а следовательно, и трансляций $-t_1$, $-t_2$, $-t_3$; все эти трансляции лежат в горизонтальной плоскости. Соот-

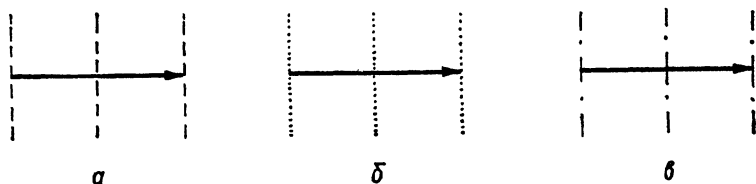


Рис. 5.2.2. Действие перпендикулярной трансляции на плоскость скользящего отражения

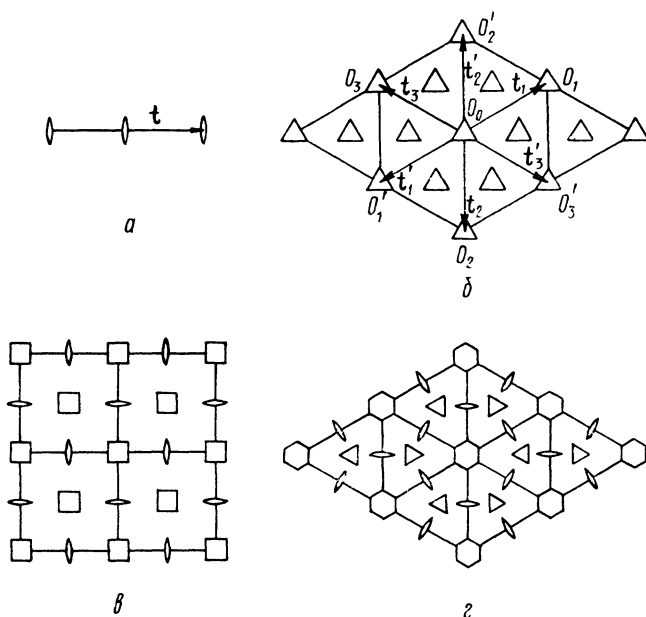


Рис. 5.2.3. Действие перпендикулярной трансляции на поворотные оси:
 а — ось 2; б — ось 3; в — ось 4; г — ось 6. Как будет показано ниже, рисунки б, в, г фактически представляют собой изображение пространственных групп $P\bar{3}$, $P4$ и $P6$

ветственно наряду с исходной осью, проходящей через точку O_0 , возникают оси, проходящие через точки O_1 , O_2 , O_3 , O_1' , O_2' , O_3' . Кроме того, согласно сформулированной теореме присутствуют оси, которые проходят через центры треугольников, построенных на трансляциях. Ромб $O_0O_1O_3'O_2$ (или другой из имеющихся здесь ромбов) можно считать элементарной ячейкой.

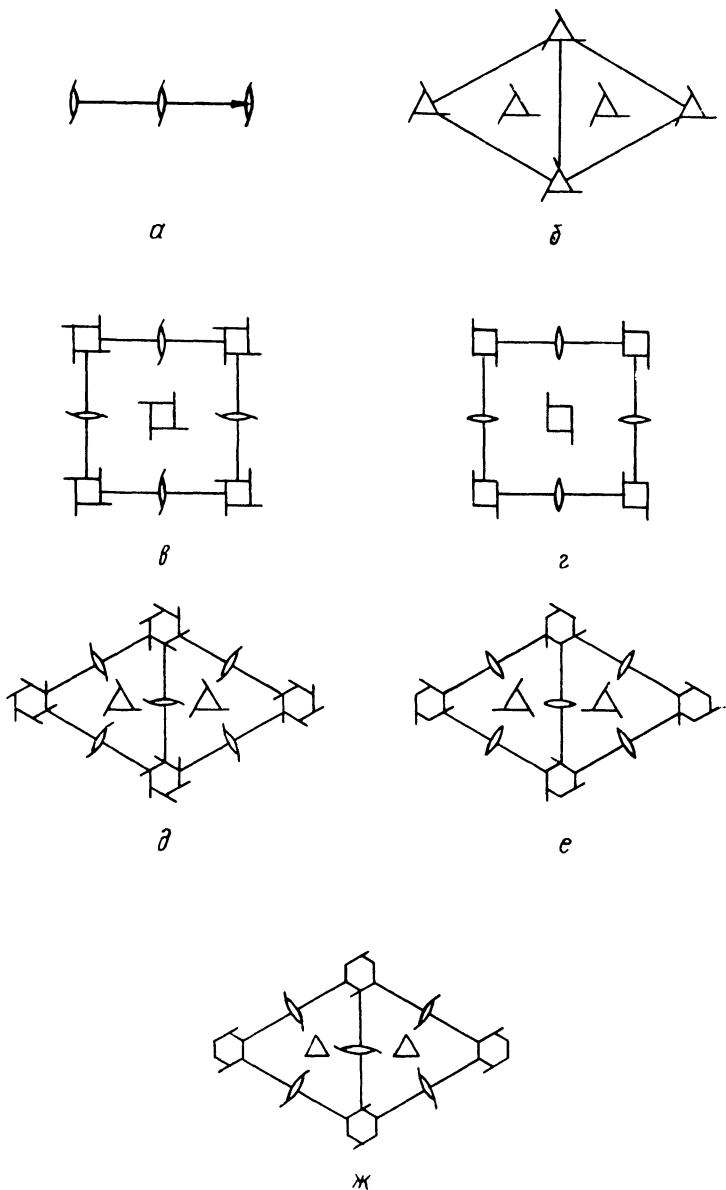


Рис. 524 Действие перпендикулярной трансляции на винтовые оси:
a — ось 2₁; *б* — ось 3₁; *в* — ось 4₁; *г* — ось 4₂; *д* — ось 6₁;
е — ось 6₂; *ж* — ось 6₃. Рисунки *б—ж* представляют собой изображение пространственных групп $P3_1$, $P4_1$, $P4_2$, $P6_1$, $P6_2$, $P6_3$

В случае оси 2 (см. рис. 5.2.3, *a*) наличие перпендикулярной трансляции t_{\perp} вызывает присутствие аналогичной оси, отстоящей от исходной на $t_{\perp}/2$. Специфика действия перпендикулярной трансляции на ось 4 (см. рис. 5.2.3, *в*) обусловлена тем, что эта ось содержит в себе ось 2. Поэтому наряду с осями 4, проходящими через центры квадратных ячеек, возникают оси 2, проходящие через середины сторон квадрата. Еще более сложная ситуация имеет место для оси 6, которая содержит как ось 2, так и ось 3 (рис. 5.2.3, *г*). Здесь под действием перпендикулярных трансляций возникают оси 3, проходящие через центры треугольников со сторонами t_{\perp} , и оси 2, проходящие через середины этих сторон.

Из рис. 5.2.3 следует важное заключение: сосуществование оси n и перпендикулярной к ней трансляции возможно лишь при $n = 2, 3, 4$ и 6. Значения $n = 5, 7, 8, \dots$ привели бы к необходимости заполнить плоскость правильными пятиугольниками, семиугольниками, восьмиугольниками..., что невозможно.

Аналогичным образом действует перпендикулярная трансляция на винтовые оси. Возникающие при этом расположения элементов симметрии показаны на рис. 5.2.4. Здесь проявляются следующие соотношения, в справедливости которых нетрудно убедиться:

$$4_1 \ni 2_1; 4_2 \ni 2; 6_1 \ni 3_1; 6_1 \ni 2_1;$$

$$6_2 \ni 3_2; 6_2 \ni 2; 6_3 \ni 3; 6_3 \ni 2_1.$$

Расположения с осями $3_2, 4_3, 6_5, 6_4$, которые энантиомерны осям $3_1, 4_1, 6_1, 6_2$, можно получить, отразив рис. 5.2.4, *б, в, д, е* в плоскости, перпендикулярной к чертежу. Из рис. 5.2.4 видно, что и для винтовых осей недопустимы значения $n = 5, 7, 8, \dots$

Сочетания перпендикулярных трансляций с инверсионными осями показаны на рис. 5.2.5. Поскольку инверсионные оси $\bar{3}$ и $\bar{6}$ соответственно эквивалентны зеркально-поворотным осям шестого и третьего порядка, ось $\bar{3}$ смещается в центр шестиугольника, а ось $\bar{6}$ — в центр треугольника, построенного на трансляции. На рис. 5.2.5, *а, б* находят отражение соотношения: $\bar{3} \ni 3; \bar{3} \ni \bar{1}; \bar{4} \ni 2$. По той же причине, что и в случае поворотных и винтовых осей, при наличии перпендикулярной трансляции значения $n = 5, 7, 8, \dots$ невозможны.

Обратимся к сочетаниям закрытых и открытых элементов симметрии с наклонной трансляцией t . Последнюю разложим на составляющие t_{\parallel} и t_{\perp} .

Поворотная ось под действием составляющей t_{\perp} сместится в соответствии с приведенной выше теоремой, а именно в центр правильного n -угольника, построенного на векторе t_{\perp} . Составляющая t_{\parallel} , если она представляет собой соответствующую долю кратчайшей трансляции, направленной вдоль оси, превратит эту ось в винтовую. На рис. 5.2.6 показаны конкретные примеры.

При наличии поворотной оси 2 наряду с наклонной трансляцией t_1 должна существовать трансляция t_2 (рис. 5.2.6, *а*). Разность векторов $t_1 - t_2 = 2t_{\perp}$ и их сумма $t_1 + t_2 = 2t_{\parallel}$ представляют собой

трансляции, которые согласно правилам выбора кристаллографических осей следует считать координатными; обозначим их c и a . Ячейка, построенная на векторах c и a , оказывается центрированной. Под действием составляющей t_{\perp} ось 2 смещается на расстояние $c/4$, а под действием составляющей t_{\parallel} превращается в ось 2_1 . В итоге получаем систему чередующихся поворотных и винтовых осей второго порядка.

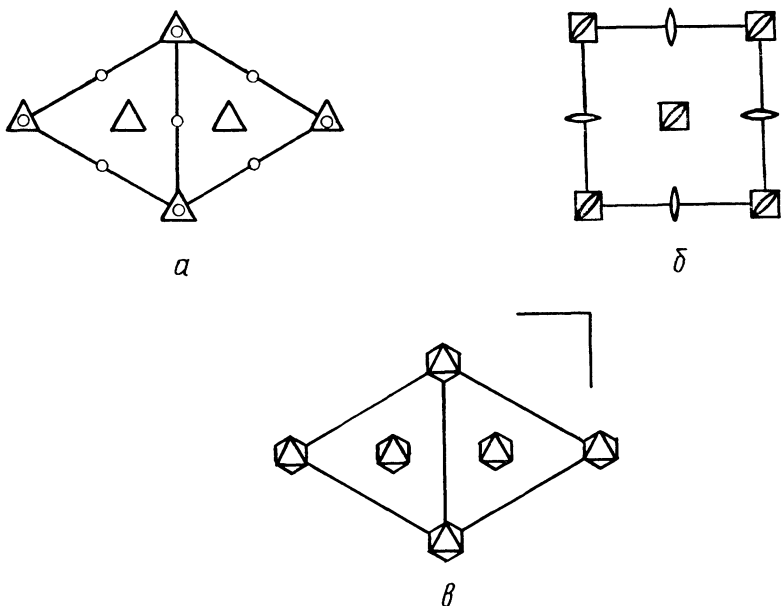
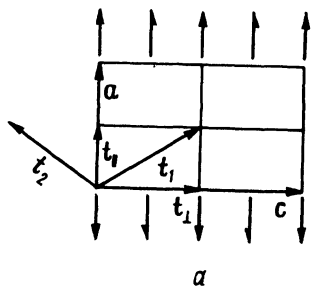


Рис. 5.2.5. Действие перпендикулярной трансляции на инверсионные оси:
 a — ось $\bar{3}$, b — ось $\bar{4}$, v — ось $\bar{6}$. Рисунки $a-v$ являются изображениями групп $P\bar{3}$, $P\bar{4}$, $P\bar{6}$

Рис. 5.2.6, b представляет собой проекцию вдоль оси 3; на рисунке видна составляющая t_{\perp} , которая смещает ось 3 в центр треугольника со стороны t_{\perp} , а составляющая t_{\parallel} превращает ее в винтовую ось 3_1 . На трех трансляциях t , связанных осью 3 (на рисунке показаны их проекции), можно построить параллелепипед повторяемости в форме ромбоэдра. Это означает, что в данном расположении элементов симметрии присутствует гексагональная дважды объемноцентрированная решетка; проекция соответствующей ячейки изображена на рис. 5.2.6, b двойной линией.

На рис. 5.2.6, v представлена картина, к которой приводит аналогичный анализ сочетания наклонной трансляции с осью 4. Приведенная проекция изображает тетрагональную объемноцентрированную ячейку.

Рассмотренные примеры иллюстрируют также результаты, которые дает комбинация наклонной трансляции и винтовой оси. В этом случае ось смещается в центр n -угольника, построенного на векторе t_{\perp} , и под действием составляющей t_{\parallel} становится поворотной. Итоговое расположение элементов симметрии выглядит точно так, как это показано на рис. 5.2.6.



Тем же способом получается расположение элементов симметрии, к которому приводит сочетание наклонной трансляции с инверсионными осями (рис. 5.2.7). Специфика здесь заключается лишь в необходимости рассмотреть действие имеющихся транс-

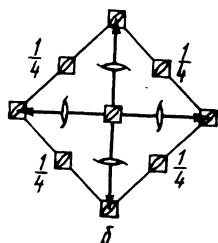
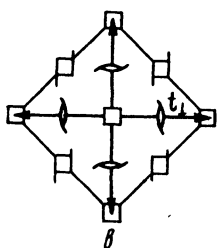
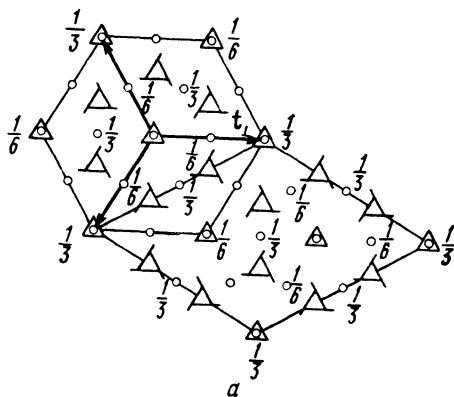
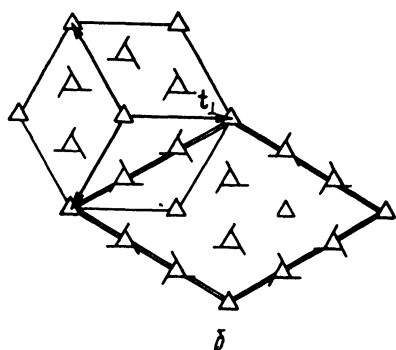


Рис. 5.2.6. Действие наклонной трансляции на поворотные и винтовые оси: a — ось 2; b — ось 3; c — ось 4. Рисунки a — b представляют собой изображение пространственных групп $B2$, $R3$ и $I4$

Рис. 5.2.7. Действие наклонной трансляции на инверсионные оси: a — ось 3; b — ось 4. Рисунки являются изображением пространственных групп $P\bar{3}$ и $I4$. Рядом с центрами инверсии, не лежащими в плоскости чертежа, стоят дроби, которые указывают высоту этих точек в долях кратчайшей трансляции по координатной оси Z

лящий на центр инверсии, содержащийся в инверсионной оси $\bar{3}$ (рис. 5.2.7, а), и на особую точку инверсионной оси $\bar{4}$ (рис. 5.2.7, б). О том, как это сделать, говорилось в начале настоящего раздела.

В заключение обратимся к сочетаниям наклонной трансляции с плоскостями зеркального и скользящего отражения. Типичные случаи представлены на рис. 5.2.8. Картина действия наклонной

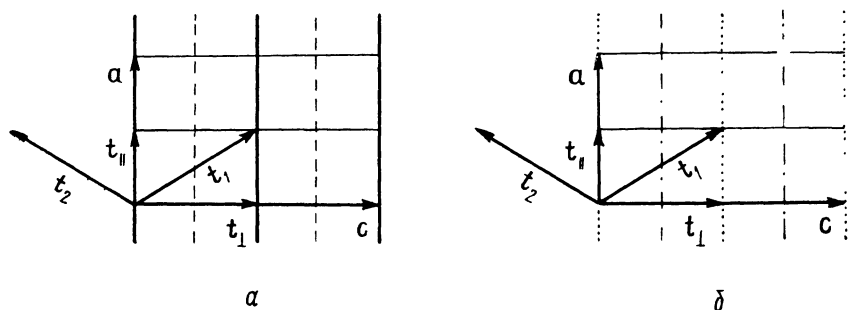


Рис. 5.2.8. Действие наклонной трансляции на плоскости зеркального и скользящего отражения:

а — плоскость m ; б — плоскость b . Рисунки изображают расположение элементов симметрии в пространственных группах Bm и Bb

трансляции на плоскость m (рис. 5.2.8, а) во многом сходна с той, которая возникает при сочетании такой трансляции с осью $\bar{2}$ (рис. 5.2.6, а). Здесь в центрированной двумерной ячейке чередуются плоскости m и a . Если наклонная трансляция t действует на плоскость b (рис. 5.2.8, б), то составляющая t_{\perp} смещает ее на расстояние $c/4$, а составляющая t_{\parallel} превращает в плоскость n . Эти рисунки можно рассматривать и как комбинацию наклонной трансляции с плоскостями a и n .

Разумеется, здесь не были описаны все мыслимые случаи. Так, мы не анализировали сочетание наклонной трансляции с осью $\bar{6}$. Однако сказанное дает возможность легко заполнить пробелы. В частности, учитывая то, что ось $\bar{6}$ содержит в себе ось $\bar{3}$ и перпендикулярную к ней плоскость m , не представляет труда изучить и этот случай.

5.3. СОЧЕТАНИЯ ОТКРЫТЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ СОБОЙ И С ЗАКРЫТЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ СИММЕТРИИ

В главе 1 были рассмотрены сочетания закрытых элементов симметрии. Теперь нужно установить аналогичные соотношения для открытых элементов симметрии и для тех случаев, когда открытые элементы симметрии сочетаются с закрытыми.

Общий принцип, который здесь обнаруживается, заключается в том, что открытые элементы симметрии в некоторых отношениях ведут себя подобно сходственным закрытым элементам: винтовые

оси — подобно поворотным осям того же порядка, плоскости скользящего отражения — подобно плоскостям зеркального отражения. Иными словами, отправным пунктом здесь могут служить теоремы, сформулированные в разделе 1.2.

Будем объединять в понятия *элементов симметричности* сходственные открытые и закрытые элементы симметрии. Так, будем называть *плоскостями симметричности* плоскости скользящего и зеркального отражения, вместе взятые, *осями симметричности* второго порядка — оси 2_1 и 2 , осями симметричности третьего порядка — оси 3_1 , 3_2 и 3 и т. д. Тогда теоремы о комбинациях элементов симметрии можно обобщить следующим образом.

Теорема 1. Если две оси симметричности второго порядка пересекаются или скрещиваются под углом $\alpha = 180^\circ/n$, где n — натуральное число, то перпендикулярно к этим осям проходит ось симметричности n -го порядка.

Теорема 2. Если две плоскости симметричности пересекаются под углом α , то параллельно линии их пересечения проходит ось симметричности с углом поворота 2α . В частности, если две плоскости симметричности взаимно перпендикулярны, параллельно линии их пересечения проходит ось 2 или ось 2_1 .

Теорема 3. Если ось симметричности второго порядка пересекается или скрещивается с нормалью к плоскости симметричности под углом $\alpha = 180^\circ/n$, то перпендикулярно к этой оси и этой нормали проходит инверсионная ось \bar{n} .

Отметим важный частный случай теоремы 3: взаимно перпендикулярные ось симметричности второго порядка и плоскость симметричности порождают центр симметрии. Справедливы также следующие утверждения: 1) при наличии центра симметрии и оси симметричности второго порядка перпендикулярно к этой оси проходит плоскость симметричности; 2) при наличии центра симметрии и плоскости симметричности перпендикулярно к этой плоскости проходит ось 2 или 2_1 .

Теорема 4. Если перпендикулярно к оси симметричности n -го порядка проходит ось симметричности второго порядка (или нормаль к плоскости симметричности), то должно существовать n непараллельных осей симметричности второго порядка (или нормалей к плоскостям симметричности), перпендикулярных к оси n или n_Q . Здесь, как и в предыдущих теоремах, возможны случаи скрещивания и пересечения.

Теорема 5. Если перпендикулярно оси n располагается нормаль к плоскости симметричности (или ось симметричности второго порядка), то под углом $180^\circ/n$ к этой нормали (или оси) и перпендикулярно оси \bar{n} проходит ось симметричности второго порядка (или нормаль к плоскости симметричности).

В отличие от теорем из раздела 1.2 эти теоремы не дают окончательного ответа на вопрос о характере и расположении элементов симметрии, которые возникают как следствие сосуществования элементов, фигурирующих в посылах теорем. Окончательный результат можно получить, если учесть действие сдвигов τ , содер-

жащихся в исходных элементах симметрии. Это действие во многом сходно с действием трансляций. Необходимо также принять во внимание характер расположения исходных элементов — пересечение или скрещивание. Мы не будем рассматривать этот вопрос в деталях¹ и ограничимся рядом типичных примеров.

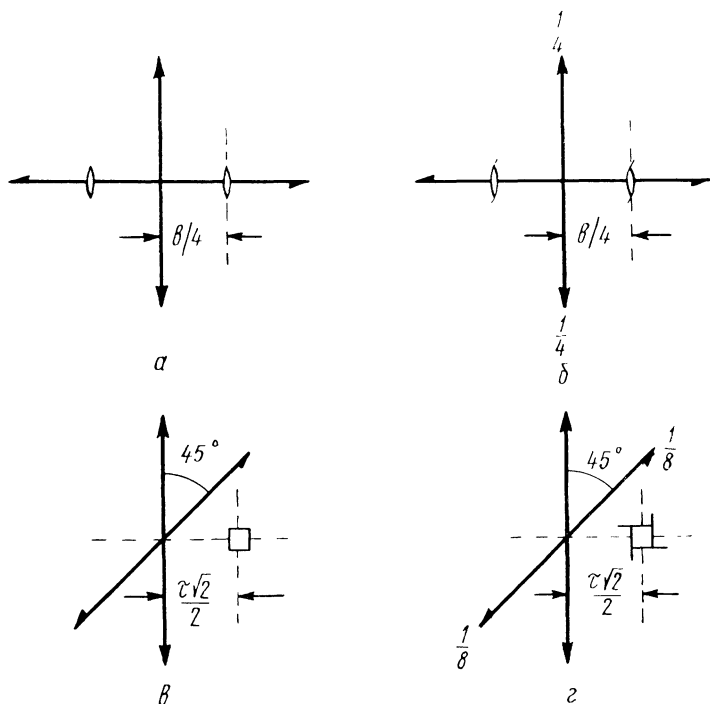


Рис. 5.3.1. Сочетания осей симметричности второго порядка 2 и 2_1 :
 a — оси пересекаются под прямым углом; $б$ — оси скрещиваются под прямым углом; $в$ — оси пересекаются под углом 45° ; $г$ — оси скрещиваются под углом 45°

1. Под углом 90° пересекаются оси 2 и 2_1 . Пусть они направлены вдоль осей X и Y соответственно (рис. 5.3.1, a). Тогда согласно теореме 1 параллельно оси Z должна проходить ось 2 , которая под действием сдвига, содержащегося в оси 2_1 , будет смещена на половину этого сдвига. Если исходные оси скрещиваются, то возникающая ось окажется винтовой (рис. 5.3.1, $б$); расстояние между скрещивающимися осями будет равно половине сдвига, присутствующего в возникающей оси². Эти заключения, а также при-

¹ См книгу Ю. Г. Загальской и Г. П. Литвинской «Геометрическая микросталлография», указанную в списке рекомендуемой литературы.

² Если горизонтально ориентированный элемент симметрии (или центр инверсии) не лежит в плоскости чертежа, то на рисунках ставятся дроби, указы-

меры, следующие ниже, можно проверить, действуя изображенными элементами симметрии на произвольную точку пространства.

2. Те же оси пересекаются (скрещиваются) под углом 45° . Тогда возникающая ось должна быть поворотной (винтовой) осью четвертого порядка (рис. 5.3.1, *в, г*).

3. Пересекаются взаимно перпендикулярные плоскости b и m (рис. 5.3.2, *а*). Результат, получаемый с помощью теоремы 2, аналогичен представленному на рис. 5.3.1, *а*. Если пересекаются плос-

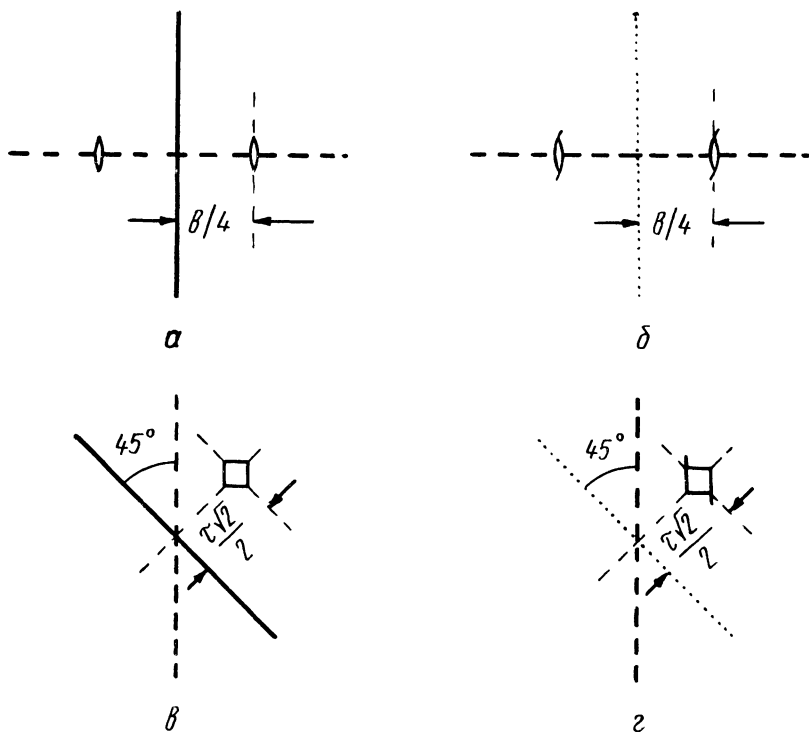


Рис. 5.3.2. Сочетания плоскостей симметрии:

а — плоскости b и m пересекаются под прямым углом; *б* — плоскости b и c пересекаются под прямым углом; *в* — плоскости a и m пересекаются под углом 45° ; *г* — плоскости a и c пересекаются под углом 45°

кости b и c или n и m , т. е. одна из них содержит сдвиг вдоль оси Z , то возникает винтовая ось (рис. 5.3.2, *б* аналогично рис. 5.3.1, *б*).

4. Плоскости симметрии пересекаются под углом 45° . Появляются поворотные или винтовые оси четвертого порядка, смещенные (или несмещенные) относительно линии пересечения плоскостей. Два из возможных случаев представлены на рис. 5.3.2, *в, г*.

вающие высоту этого элемента симметрии в долях кратчайшей трансляции по вертикальной оси. См. также подпись к рис. 5.2.7.

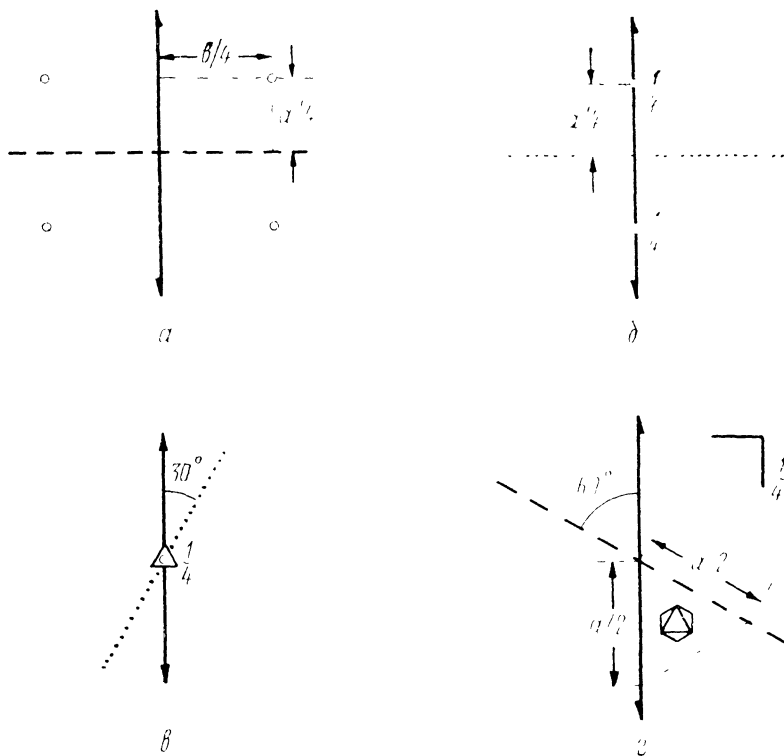


Рис. 5.3.3 Сочетания осей симметричности второго порядка с плоскостями симметричности:

a — ось 2_1 и плоскость *b* пересекаются под прямым углом; *б* — ось 2_1 и плоскость *c* пересекаются под прямым углом; *в* — ось 2_1 и плоскость *s* пересекаются под углом 30° (нормаль к плоскости образует с осью 2_1 угол 60°); *г* — ось 2_1 и плоскость *n* пересекаются под углом 60° (нормаль к плоскости образует с осью 2_1 угол 30°)

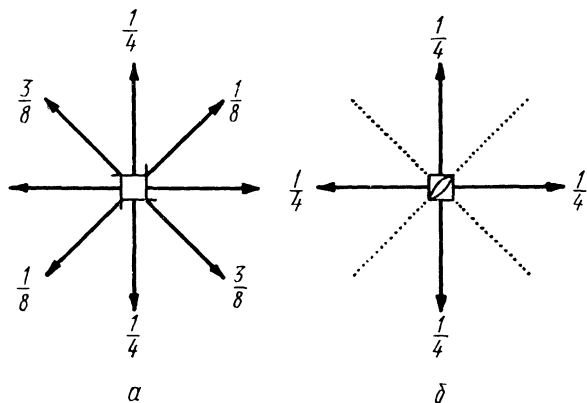


Рис. 5.3.4. Сочетания осей n -го порядка с перпендикулярными осями 2 :
a — ось 4_1 ; *б* — ось 4

5. На рис. 5.3.3 показаны некоторые сочетания оси симметричности второго порядка с плоскостью симметричности. Возникающее расположение элементов симметрии определяется теоремой 3.

6. На рис. 5.3.4 изображены комбинации элементов симметрии, о которых говорится в теоремах 4 и 5.

Сказанное не исчерпывает многообразия возможных ситуаций — мы рассмотрели лишь наиболее важные случаи. Общий метод, который позволяет рассмотреть любое сочетание открытых и закрытых элементов симметрии, описан в разделе 5.6 и заключается в следующем: перемножая операции, входящие в комбинируемые элементы симметрии, можно найти операции, а следовательно, и элементы симметрии, к которым приводит данное сочетание. Нужно, однако, иметь в виду, что реализуемы отнюдь не любые комбинации и относительные ориентации элементов симметрии.

5.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ПРИМЕРЫ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ГРУПП

Пространственной группой симметрии называется совокупность симметрических операций, присущих той или иной идеальной кристаллической структуре. В принципе пространственную группу можно определить шире — как группу симметрии всякой фигуры, периодической в трех измерениях. Однако кристаллические структуры, по-видимому, единственный тип природных объектов, симметрия которых описывается такими группами.

Поскольку для кристалла характерно решетчатое расположение атомов, всякая пространственная группа содержит в качестве подгруппы трехмерную группу трансляций, относящуюся к одному из типов Бравэ. Наряду с этим в нее, вообще говоря, входят и другие закрытые и открытые операции симметрии.

Значительную часть пространственных групп можно получить следующим способом. Пусть симметрия позиции для некоторой точки O пространства описывается кристаллографической точечной группой S ; иными словами, в точке O пересекаются элементы симметрии, входящие в группу S . Эта группа относится к определенной сингонии. Совместим с точкой O начало координат решетки, соответствующей данной сингонии, и размножим точку O , а вместе с ней и элементы симметрии, через нее проходящие, с помощью группы трансляций. Учтем также те результаты, к которым приводит сочетание элементов симметрии с трансляциями (раздел 5.2). В итоге получится геометрический образ одной из пространственных групп.

Фактически такая процедура уже была в ряде случаев проделана. Так, размножая оси 3, 4, 6 перпендикулярными трансляциями, мы получили расположения, показанные на рис. 5.2.3, б, в, г. Если подразумевать наличие трехмерной решетки, то эти рисунки изображают проекции трех пространственных групп, обозначаемых P_3 , P_4 и P_6 . Сходные группы с инверсионными осями изображены на рис. 5.2.5. Особенность пространственных групп, представ-

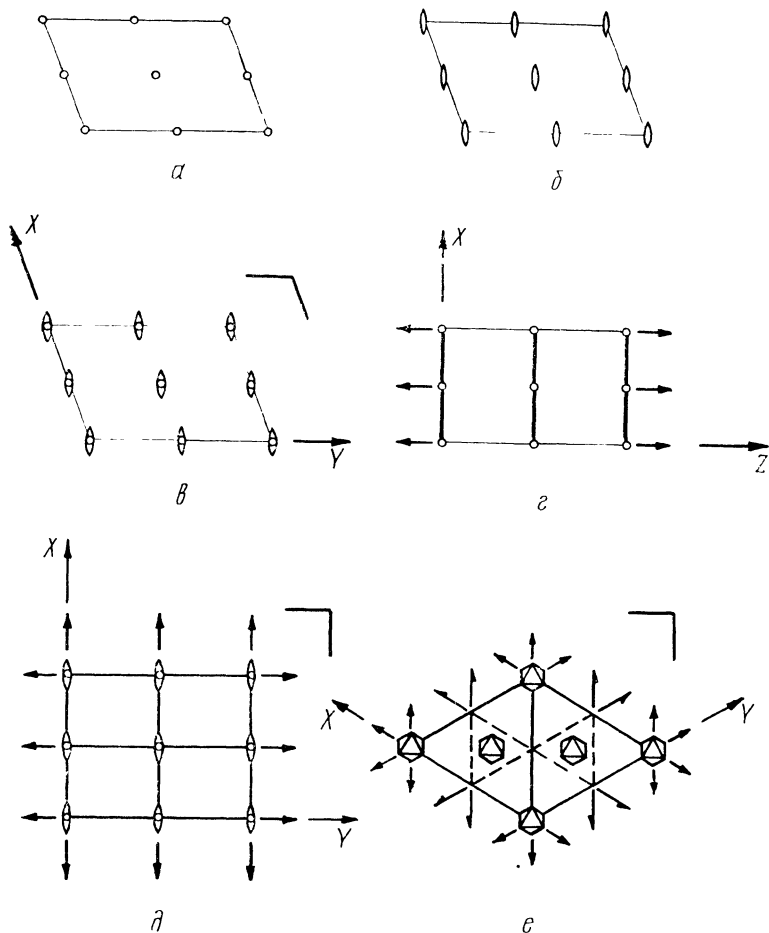


Рис. 5.41. Симморфные пространственные группы
 а — группа $P\bar{1}$; б — группа $P2$; в—г — группа $P2/m$ в двух проекциях; д — группа $Pmmm$; е — группа $P\bar{6}2m$

ленных на рис. 5.2.6, 5.2.7 и 5.2.8, а, заключается в том, что здесь исходная точечная группа комбинируется с непримитивной решеткой. Ячейка, соответствующая такой решетке, содержит наклонные трансляции; поэтому кроме поворотных осей появляются чередующиеся с ними винтовые (в случае рис. 5.2.8, а наряду с зеркальными плоскостями — плоскости скользящего отражения).

Геометрический образ пространственной группы позволяет получить полное представление о входящих в нее симметрических операциях. Число этих операций всегда бесконечно, т. е. все пространственные группы имеют бесконечный порядок. Однако если ограничиться одной элементарной ячейкой, то можно для каждой

циклической подгруппы указать операцию, представляющую собой первую степень; это будет соответствовать перечню элементов симметрии, входящих в данную группу.

Группы, получаемые описанным путем, т. е. добавлением трехмерной решетки к кристаллографическим точечным группам, называются *симморфными*. Таких групп существует 73. Символ симморфной группы состоит из символа решетки (примитивной или непримитивной) и символа соответствующей точечной группы. На рис. 5.4.1 приведены дополнительные примеры симморфных групп.

Несимморфные пространственные группы получаются при частичной или полной замене закрытых элементов симметрии, входящих в симморфные группы, на сходственные открытые, имеющие ту же ориентацию относительно осей координат. Так, из симморфной группы $P2/m$ (рис. 5.4.1, в, г) можно получить несимморфные группы $P2_1/m$, $P2/a$, $P2_1/a$ (рис. 5.4.2).

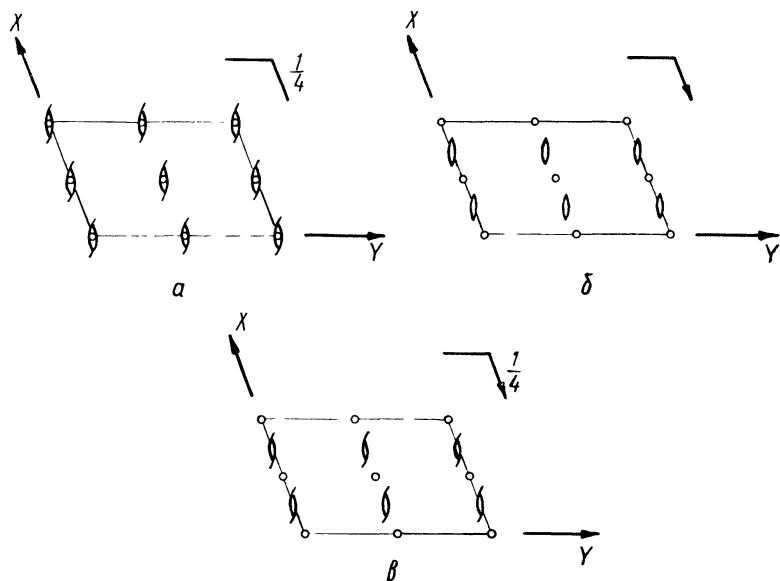


Рис. 5.4.2. Моноклинные несимморфные пространственные группы: а — группа $P2_1/m$; б — группа $P2/a$; в — группа $P2_1/a$

Всего существует 230 пространственных групп симметрии. Впервые их вывел в 1890 г. Е. С. Федоров (несколько позже к тому же результату пришел А. Шенфлис). По имени великого русского кристаллографа эти группы часто называют *федоровскими*. Полный перечень пространственных групп с их характеристиками и изображениями имеется в так называемых Интернациональных таблицах, описание которых дано в разделе 5.5, а также в книге Г. Б. Бокня (см. список рекомендованной литературы).

При изображении пространственных групп чаще всего используется расположение координатных осей, показанное на рис. 5.4.1, *в*, *д* и рис. 5.4.2. На плоскости чертежа ось Y располагается горизонтально, ось X — вертикально, если решетка ортогональна, или под соответствующим углом к оси Y в случае косоугольной решетки. Ось Z считается направленной перпендикулярно к плоскости чертежа (естественно, за исключением триклинной сингонии, где ось, не лежащая в плоскости чертежа, образует с последней непрямой угол, рис. 5.4.1, *а*). Если на рисунке пространственной группы оси координат не обозначены, то предполагается, что они расположены именно таким способом. Вместе с тем, разумеется, допустимы и при необходимости используются и другие ориентации осей координат (см., например, рис. 5.4.1, *г*, где ось Y расположена наклонно по отношению к плоскости чертежа). Для гексагональной сингонии типично размещение координатных осей, показанное на рис. 5.4.1, *е*.

Каждая кристаллографическая точечная группа характеризуется определенной симметрией решетки (см. табл. 9) и соответствующей кристаллографической системой координат. Эту координатную систему, а следовательно, и принадлежность к соответствующей сингонии сохраняет и пространственная группа, генетически связанная с данной точечной группой. Что же касается правил, определяющих взаимосвязь координатных осей и символа пространственной группы, то они вполне аналогичны правилам, действующим для точечных групп.

Например, несимметричную группу $Cmca$ можно получить добавлением базоцентрированной решетки C к точечной группе mmm с заменой части плоскостей зеркального отражения на плоскости скользящего отражения. Эта группа, как и группа mmm , относится к ортогональной сингонии с ортогональной системой координат. Три позиции в символе mmm и в соответствующей части символа пространственной группы mca отвечают осям X , Y , Z . Согласно этому на рис. 5.4.3, *б*, где изображена проекция группы $Cmca$, перпендикулярно оси X располагается плоскость m , перпендикулярно оси Y — плоскость c , перпендикулярно оси Z — плоскость a . Кроме того, благодаря непримитивности решетки здесь присутствуют плоскости b , чередующиеся с плоскостями m , и плоскости n , чередующиеся с плоскостями c . Наличие трансляции, центрирующей грань XY , вызывает еще одно примечательное следствие: плоскость a , перпендикулярная оси Z , здесь в то же время является плоскостью b .

Приведенный пример указывает на неоднозначность той символики пространственных групп, которая была использована выше (подобно соответствующей символике точечных групп эта символика называется *международной*). Так, группу $Cmca$ можно обозначить $Cbca$, $Cmna$, $Cmnb$, $Cbna$ и другими способами. Неоднозначность подобных обозначений увеличивается, если допустить возможность переименования осей координат. Например, если поменять местами наименования осей X и Z , то рассматриваемую

группу можно обозначить символами $Abam$, $Acnb$ и т. д. Важно, однако, подчеркнуть, что международный символ, как бы он ни был записан, вполне определенно описывает характер и относительное расположение элементов симметрии, входящих в данную пространственную группу. Именно это обстоятельство обуславливает широкое употребление международной символики. Стандартным считается тот способ обозначения и выбора осей координат, который использован в Интернациональных таблицах.

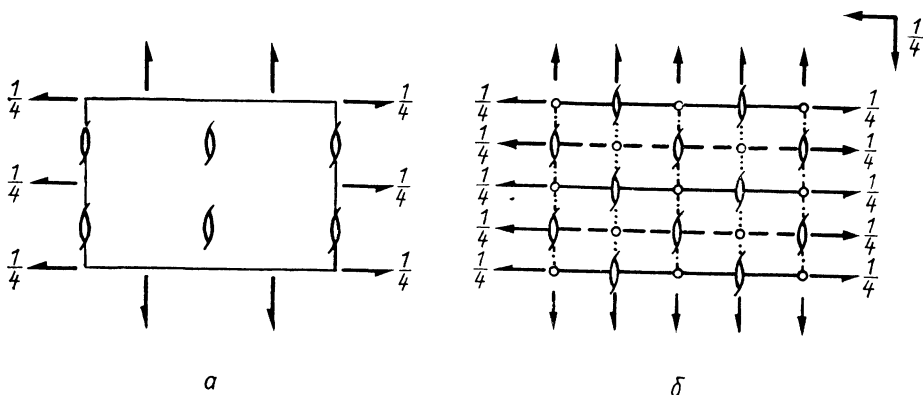
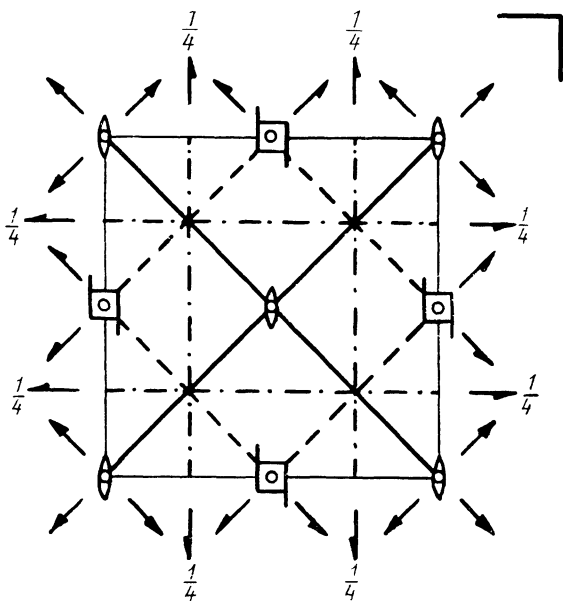


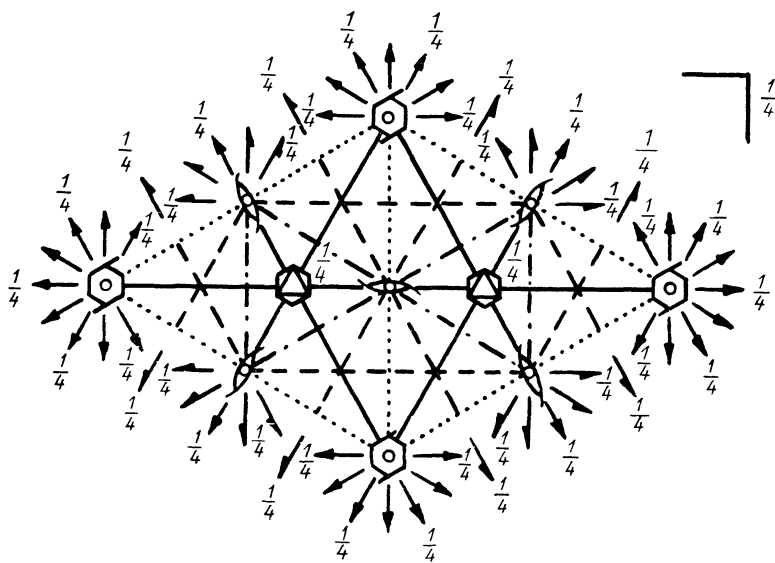
Рис. 5.4.3. Ортогональные несимморфные пространственные группы.
 а — группа $P2_12_12_1$; б — группа $Cmca$

Гораздо реже для обозначения пространственных групп применяется символика Шенфлиса. Здесь к символу точечной группы в качестве верхнего индекса добавляется порядковый номер обозначаемой группы в списке пространственных групп, выводимых из данной точечной. Например, группа $Cmca$ записывается как D_{2h}^{18} . Такой символ вполне однозначен, но в явном виде не дает никакой информации о пространственной группе и не может быть расшифрован без использования справочных таблиц.

Рассмотрим особо один важный пример неоднозначности описания пространственных групп с помощью международных символов. Речь пойдет о группе $P2_1/a$ (рис. 5.4.2, в), по Шенфлису обозначаемой C_{2h}^5 . Эта группа чаще всего, намного чаще других встречается в кристаллических структурах. Пржде всего, если поменять местами названия осей X и Y , то группу нужно будет обозначить $P2_1/b$. Затем, ось Y можно направить по диагонали ячейки, показанной на рисунке, что не противоречит правилам выбора кристаллографических осей. Тогда в новой ячейке скольжение, присутствующее в плоскости симметрии, будет иметь диагональное направление и группа обозначится $P2_1/n$. Кроме того, хотя в соответствии с Интернациональными таблицами в моноклинной сингонии стандартным считается выбор осей координат, при котором ось Z перпендикулярна косоугольной грани



a



б

Рис. 5.4.4. Несимметричные пространственные группы средней категории
a — группа $P4_2/mnm$, *б* — группа $P6_3/mmc$

ячейки, в сложившейся кристаллографической практике очень часто в качестве такой оси выбирают ось Y (тогда непрямой угол координатного креста — угол моноклинности — обозначается β). В таком случае помимо фигурировавших выше обозначений $P2_1/a$ и $P2_1/n$ возможно обозначение $P2_1/c$, если скольжение направлено вдоль оси Z . Последний способ обозначения рассматриваемой группы, пожалуй, чаще всего встречается в литературе

В символах тетрагональных и гексагональных пространственных групп, как и в символах точечных групп средней категории, первая позиция (после обозначения типа решетки) соответствует оси Z , вторая — оси X , третья — направлению, образуемому с осью X угол $\alpha = 180^\circ/n$. Так, в группе $P \frac{4_2}{m} nm$ (рис. 5.4.4, а)

вдоль оси Z проходит винтовая ось 4_2 и нормаль к плоскости m , перпендикулярно оси X располагается плоскость n , а перпендикулярно диагонали основания ячейки ($\alpha = 45^\circ$) — плоскость m ; поскольку трансляция a наклонна по отношению к диагональным плоскостям m , последние чередуются с плоскостями скользящего отражения. На примере группы $P \frac{6_3}{m} mc$ (рис. 5.4.4, б) можно

сопоставить изображение группы с ее символом для случая гексагональной сингонии.

Мы опускаем рассмотрение достаточно громоздких пространственных групп высшей категории, отсылая читателя к рекомендованной литературе (Загальская Ю. Г., Литвинская Г. П. Геометрическая микрокристаллография; Белов Н. В. и др. Атлас пространственных групп кубической системы).

Остановимся еще на ортогональной группе $Fdd2$ (рис. 5.4.5). Здесь присутствуют плоскости скользящего отражения d , которые встречаются только в пространственных группах с гранецентрированной решеткой, где они располагаются параллельно координатным плоскостям, и в группах с объемноцентрированной решеткой, где они располагаются параллельно диагональным плоскостям. Отразившись в плоскости d , точка сдвигается на половину диагональной

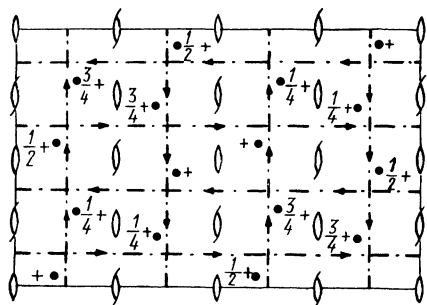


Рис. 5.4.5. Пространственная группа $Fdd2$

трансляции, т. е. на $1/4$ соответствующей диагонали плоской ячейки. Это видно из рис. 5.4.5, где показаны точки, размноженные плоскостями d . Высоты точек, т. е. их координаты z , приведены в относительных единицах (в долях трансляции c), при этом буква z опущена. Например, обозначение $+$ соответствует

координате $+z$, обозначение $\frac{1}{4}+$ соответствует координате $\frac{1}{4}+z$ и т. д. (сравни с рис. 5.1.6). К любой из этих координат можно прибавить (или вычесть из нее) целое число, что будет соответствовать смещению вдоль оси Z на соответствующее число периодов c . Заметим, что это общепринятый способ указания высот точек на рисунках пространственных групп, и мы воспользуемся им в следующем разделе.

5.5. СИСТЕМЫ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ ПОЗИЦИЙ (ОРБИТЫ) В ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ГРУППАХ. ИНТЕРНАЦИОНАЛЬНЫЕ ТАБЛИЦЫ

Совокупность точек, преобразующихся друг в друга операциями пространственной группы симметрии, называется *системой эквивалентных позиций*, или *орбитой*. Это понятие аналогично тому, которое мы использовали для точечных групп (раздел 1.6). Важное отличие, однако, заключается в том, что кратность такой системы в случае пространственных групп равна бесконечности. Поэтому здесь для характеристики орбиты используют ее кратность, отнесенную к одной ячейке, т. е. *кратностью* называют число эквивалентных точек, приходящихся на ячейку.

Позиции точек в пространственных группах, как и в точечных, могут быть частными и общими. Но здесь частными являются позиции не на любых, а только на закрытых элементах симметрии. Позиция на открытом элементе симметрии — это позиция общего типа. Действительно, кратность позиции на открытом элементе равна кратности общей позиции, в то время как кратность частной позиции всегда меньше, чем кратность общей¹.

На рис. 5.5.1, *a* изображено расположение точек общей системы эквивалентных позиций для пространственной группы Pnm . Кратность этой системы равна 8. Поскольку точки, входящие в

¹ С кристаллохимической точки зрения общий характер позиции на открытом элементе симметрии трактуется следующим образом. Пусть в результате какого-либо воздействия на кристалл (например, изменения температуры или напряженности внешнего поля) атом, находившийся в точности на винтовой оси или на плоскости скользящего отражения, несколько сместился из этого положения. Здесь, разумеется, речь идет о смещении среднего во времени положения атомного ядра. Тогда такое же смещение должны претерпеть все симметрически связанные с ним атомы. В результате не произойдет существенного изменения структуры, в частности, ее симметрия останется той же. Напротив, при аналогичном смещении атома, располагающегося на закрытом элементе симметрии, последний прекращает свое существование. Следовательно, меняется симметрия кристаллической структуры, что влечет за собой радикальное изменение свойств вещества. Поэтому говорят, что атом, находящийся в центре инверсии, или в особой точке инверсионной оси, или в точке пересечения поворотных осей, не имеет степеней свободы; атом, расположенный на поворотной оси, имеет одну степень свободы, а на плоскости зеркального отражения — две. Вместе с тем атом, находящийся на открытом элементе симметрии, как и в общей позиции, характеризуется тремя поступательными степенями свободы.

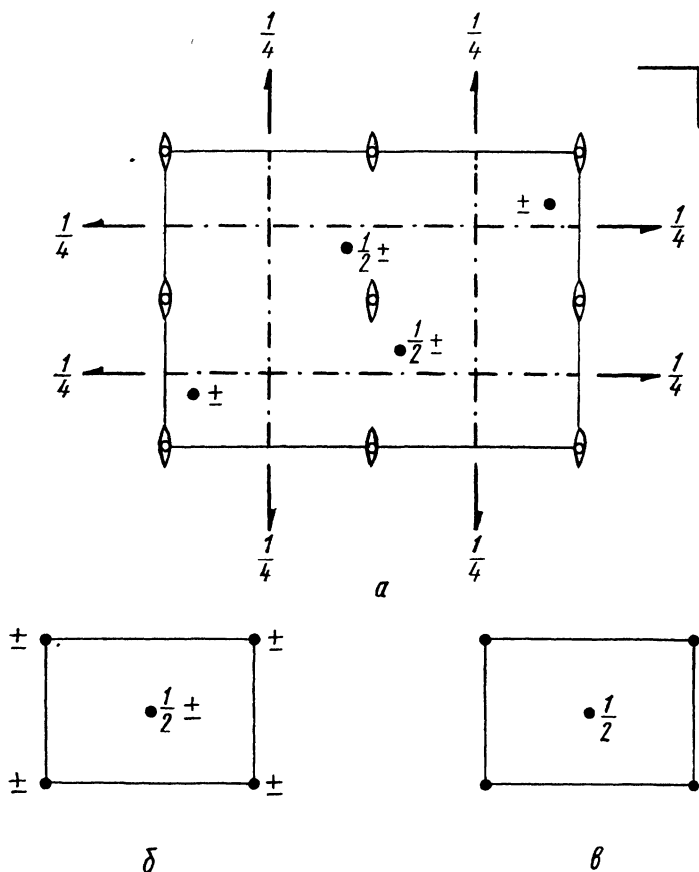


Рис. 5.5.1. Системы эквивалентных позиций для пространственной группы $Pnnm$:

a — общая система позиций с кратностью 8; b — система позиций на осях 2 с кратностью 4; β — система позиций в центрах инверсии с кратностью 2 (симметрия позиции $2/m$)

систему, связаны симметрическими преобразованиями, приняв одну из точек за исходную, можно выразить координаты всех остальных точек через координаты этой исходной точки:

$$\begin{aligned}
 &x, y, z; -x, -y, z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \\
 &\frac{1}{2} - z; -x, -y, -z; x, y, -z; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z; \\
 &\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z.
 \end{aligned}$$

Эти координаты выражены в долях соответствующих ребер ячей-

ки и упрощены прибавлением или вычитанием единицы (сдвиг на трансляцию).

На рис. 5.5.1, б, в показаны частные позиции, возможные в рассматриваемой группе: позиция на осях 2 и позиция в центрах инверсии. Кроме того, в этой группе могут реализоваться частные позиции на плоскостях m ; их расположение в ячейке показывает рис. 5.5.1, а, если положить $z=0$ (или $z=1/2$).

Теперь приведем конкретные примеры размещения атомов в кристаллических структурах по системам эквивалентных позиций. В кристаллах рутила TiO_2 (см. рис. 3.5.6), относящихся к пространственной группе $P4_2/mnm$ (рис. 5.4.4, а), атомы Ti занимают положения в центрах инверсии, а атомы кислорода — на диагональных осях второго порядка. Симметрия позиции Ti описывается точечной группой mmm , а кислорода — группой $mm2$. В кристаллах нафталина (рис. 5.5.2), имеющих симметрию $P2_1/a$, цент-

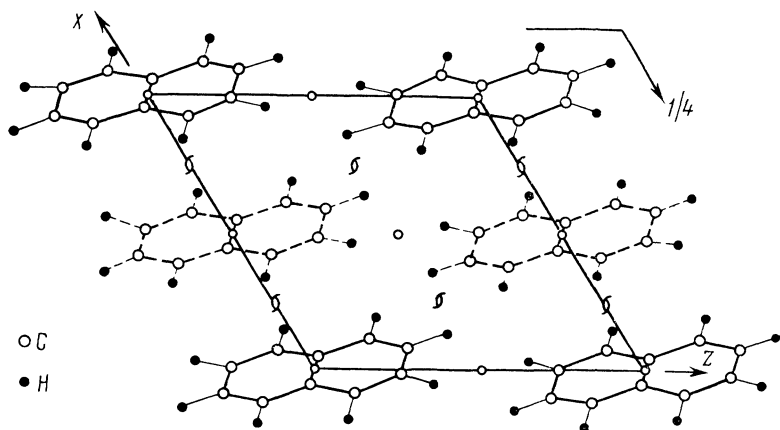


Рис. 5.5.2. Проекция кристаллической структуры нафталина (пространственная группа $P2_1/a$)

ры тяжести молекул занимают систему позиций с кратностью 2 в центрах инверсии; все атомы С и Н располагаются в общих позициях, причем атомы С размещены по 5 орбитам, а атомы Н — по 4 орбитам, и каждая из этих орбит имеет кратность 4.

Аналогичный принцип выполняется во всех кристаллических структурах: атомы занимают общие или частные позиции, свойственные той федоровской группе, которая описывает симметрию данного вещества.

Таким образом, при изучении и описании строения кристаллических веществ пространственные группы играют существенную роль. Поэтому в кристаллохимии широко используются Интернациональные таблицы (см. список рекомендованной литературы), в первом томе которых даны полные сведения о пространственных группах. Для каждой группы приводятся:

- 1) международный символ,
- 2) символ Шенфлиса,
- 3) развернутый международный символ,
- 4) порядковый номер,
- 5) сингония,
- 6) порождающая кристаллографическая точечная группа,
- 7) проекция ячейки с изображением элементов симметрии,
- 8) проекция ячейки с изображением общей системы эквивалентных позиций,
- 9) стандартный способ выбора начала координат,
- 10) перечень типов орбит, для каждого из которых указаны:
 - а) кратность,
 - б) обозначение орбиты данного типа,
 - в) симметрия позиции,
 - г) координаты точек, входящих в данную орбиту,
- 11) условия, ограничивающие возможность возникновения дифракционных лучей (так называемые «правила погасания») ¹.

Для некоторых групп приводятся дополнительные сведения, например симметрия плоских проекций на координатные плоскости. В случае моноклинной сингонии все эти данные приводятся для двух установок (т. е. для двух способов выбора координатных осей) (см. раздел 5.4).

В качестве примера выпишем данные, имеющиеся в Интернациональных таблицах для группы $Pnnm$; при этом опустим изображения проекций — их может заменить рис. 5.5.1.

1) $Pnnm$, 2) D_{2h}^{12} , 3) $P2_1/n 2_1/n 2/m$, 4) № 58, 5) орторомбическая ², 6) mmm , 9) начало координат в центре инверсии ($2/m$),

10) $8 h \quad 1 \quad x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z;$

$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; x, y, \bar{z}; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z;$

$4 g \quad m \quad x, y, 0; \bar{x}, \bar{y}, 0; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2}; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2};$

$4 f \quad 2 \quad 0, \frac{1}{2}, z; 0, \frac{1}{2}, \bar{z}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} - z; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} + z;$

$4 e \quad 2 \quad 0, 0, z; 0, 0, \bar{z}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z;$

$2 d \quad 2/m \quad 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, 0;$

¹ Во многих случаях особенности пространственной группы (непримитивная ячейка, наличие открытых элементов симметрии) приводят к невозможности возникновения дифракционных лучей с определенными индексами h, k, l . Некоторые лучи оказываются как бы «погашенными».

² Так в Интернациональных таблицах называется ортогональная сингония.

$$2 c \ 2/m \ 0, \frac{1}{2}, 0; \ \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2};$$

$$2 b \ 2/m \ 0, 0, \frac{1}{2}; \ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0;$$

$$2 a \ 2/m \ 0, 0, 0; \ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$$

11) hkl нет ограничений

$$0kl \ k+l=2n \qquad h00 \ h=2n$$

$$h0l \ l+h=2n \qquad 0k0 \ k=2n$$

$$hk0 \ \text{нет ограничений} \quad 00l \ l=2n$$

Укажем некоторые конкретные, наиболее часто встречающиеся способы использования Интернациональных таблиц.

1. При экспериментальном рентенографическом исследовании кристаллической структуры правила «погасания» лучей позволяют определить пространственную группу вещества (иногда неоднозначно). Проекция, перечень орбит, координаты позиций помогают правильно построить модель структуры и компактно ее описать.

2. Описания кристаллических структур в научной литературе обычно даются в сокращенном виде (указываются лишь обозначения орбит и численные значения координат x , y , z для одной из позиций, входящих в данную систему; иногда бывает опущен рисунок). Использование Интернациональных таблиц позволяет быстро расшифровать такое описание и воссоздать модель структуры.

3. При анализе того или иного уже построенного в виде модели расположения атомов в кристалле часто бывает нужно определить пространственную группу. Перечень федоровских групп, содержащийся в Интернациональных таблицах, и их изображения облегчают решение этой задачи и позволяют описать структуру стандартным способом.

Остановимся на процедуре установления пространственной группы для заданной модели несколько подробнее. Прежде всего необходимо определить сингонию рассматриваемой структуры. Для этого нужно выделить элементарную ячейку и проанализировать ее форму. Но, как уже отмечалось в разделе 3.5, соотношения параметров решетки, указанные в табл. 7, не позволяют решить этот вопрос окончательно (они представляют собой необходимые, но не достаточные условия).

Чтобы отнести структуру к кубической сингонии, нужно констатировать выполнение условий $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ и $a=b=c$ и, кроме того, обнаружить присутствие осей симметрии третьего порядка, проходящих вдоль объемных диагоналей ячейки (или параллельно им). Эти оси могут быть как поворотными, так и винтовыми; кроме того, они могут либо пересекаться, либо скрещи-

ваться. Только присутствие таких осей делает кубическую форму ячейки закономерным, а не случайным обстоятельством.

Аналогично для отнесения структуры к тетрагональной сингонии необходимо найти в ней поворотную, или инверсионную, или винтовую ось четвертого порядка. Гексагональной структура является только при условии, что в ней присутствует какая-либо ось третьего или шестого порядка.

Чтобы признать структуру ортогональной, в ней нужно найти либо две взаимно перпендикулярные плоскости симметрии, параллельные координатным плоскостям (третья плоскость может присутствовать или отсутствовать), либо две пересекающиеся или скрепляющиеся под прямым углом оси симметрии второго порядка, параллельные координатным осям (в этом случае обязательно присутствует и третья ось). Достаточным признаком моноклинной структуры (разумеется, если структура не обладает более высокой симметрией) является наличие хотя бы одной оси симметрии второго порядка или плоскости симметрии. Наконец, если в структуре отсутствуют какие бы то ни было элементы симметрии кроме осей трансляций и центров инверсии, то она является триклинной, даже если параметры ячейки случайно удовлетворяют условиям, свойственным более высокосимметричным структурам.

Определив сингонию, нужно установить характер центрировки (о том, как это сделать, говорилось в разделе 3.5). В итоге окажется возможным найти тип решетки. Таким образом, для корректного отнесения структуры к одному из 14 типов Бравэ недостаточно рассмотреть имеющуюся совокупность трансляций; необходимо, кроме того, установить наличие или отсутствие некоторых важнейших названных выше элементов симметрии (как закрытых, так и открытых). Например, чтобы с уверенностью утверждать, что в кристаллах рутила (рис. 3.5.6) наблюдается тетрагональная примитивная решетка, нужно найти в его структуре винтовую ось 4_2 .

Для окончательного установления пространственной группы остается выявить в структуре прочие элементы симметрии. Но при этом представляют интерес лишь те из них, которые входят в международный символ и, следовательно, определяют принадлежность структуры к той или иной порождающей точечной группе. Все остальные элементы симметрии, если это требуется, можно увидеть на проекции, которую нетрудно найти в Интернациональных таблицах или в «Кристаллохимии» Г. Б. Бокия.

5.6. ОТКРЫТЫЕ ОПЕРАЦИИ СИММЕТРИИ И ТЕОРЕТИКО-ГРУППОВАЯ ТРАКТОВКА ОТКРЫТЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СИММЕТРИИ. ПУТИ ВЫВОДА ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ГРУПП

В общем случае открытая симметрическая операция представляет собой комбинацию поворота или поворота с инверсией и поступательного перемещения на величину вектора τ . Поставим сво-

ей целью выяснить, какие сдвиги могут сочетаться с тем или иным поворотом или поворотом с инверсией.

Рассмотрим сначала комбинацию поворота на угол $\varphi = 360^\circ/n$, где $n > 1$, и сдвига, которую будем обозначать символом n_q , а затем комбинацию сдвига и поворота с инверсией, обозначаемую \bar{n}_q .

Поскольку n -кратное повторение поворота есть тождественное

преобразование, $n_q^n = n\tau = n \begin{pmatrix} \tau_1 \\ \tau_2 \\ \tau_3 \end{pmatrix}$, где τ_1, τ_2, τ_3 — составляющие

сдвига по трем ортогональным осям координат. В результате операции n_q точка с радиус-вектором \mathbf{r} преобразуется в точку с радиус-вектором $\mathbf{r}' = C_n \mathbf{r} + \boldsymbol{\tau}$, где C_n — поворот на угол φ . При повторном выполнении этой операции получим вектор $\mathbf{r}'' = C_n^2 \mathbf{r} + C_n \boldsymbol{\tau} + \boldsymbol{\tau}$, а при n -кратном ее выполнении вектор $\mathbf{r}^{(n)}$:

$$\mathbf{r}^{(n)} = C_n^n \mathbf{r} + C_n^{n-1} \boldsymbol{\tau} + \dots + C_n \boldsymbol{\tau} + \boldsymbol{\tau}.$$

Суммарный сдвиг, происходящий в результате операции n_q^n , равен

$$\mathbf{r}^{(n)} - \mathbf{r} = C_n^{n-1} \boldsymbol{\tau} + C_n^{n-2} \boldsymbol{\tau} + \dots + C_n \boldsymbol{\tau} + \boldsymbol{\tau} = n\boldsymbol{\tau}.$$

Будем считать, что осью поворота C_n^k является ось Z . Тогда матрица поворота имеет вид

$$\begin{pmatrix} \cos k\varphi & \sin k\varphi & 0 \\ -\sin k\varphi & \cos k\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Пусть n — нечетное. Тогда члены ряда $C_n^{n-1}, C_n^{n-2}, \dots, C_1^n$ можно сгруппировать попарно: C_n^{n-1} и C_1^n , C_n^{n-2} и C_2^n , ... (группируются взаимно обратные операции). Для каждой такой пары

$$\begin{aligned} & \begin{pmatrix} \cos(n-k)\varphi & \sin(n-k)\varphi & 0 \\ -\sin(n-k)\varphi & \cos(n-k)\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tau_1 \\ \tau_2 \\ \tau_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \cos k\varphi & \sin k\varphi & 0 \\ -\sin k\varphi & \cos k\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tau_1 \\ \tau_2 \\ \tau_3 \end{pmatrix} = \\ & = \begin{pmatrix} \cos k\varphi & -\sin k\varphi & 0 \\ \sin k\varphi & \cos k\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tau_1 \\ \tau_2 \\ \tau_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \cos k\varphi & \sin k\varphi & 0 \\ -\sin k\varphi & \cos k\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tau_1 \\ \tau_2 \\ \tau_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2\tau_1 \cos k\varphi \\ 2\tau_2 \cos k\varphi \\ 2\tau_3 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Тогда

$$n\boldsymbol{\tau} = \begin{pmatrix} \tau_1 \\ \tau_2 \\ \tau_3 \end{pmatrix} + \sum_{k=1}^{(n-1)/2} \begin{pmatrix} 2\tau_1 \cos k\varphi \\ 2\tau_2 \cos k\varphi \\ 2\tau_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tau_1 \\ \tau_2 \\ \tau_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 2\tau_1 \sum_1^{(n-1)/2} \cos k\varphi \\ 2\tau_2 \sum_1^{(n-1)/2} \cos k\varphi \\ (n-1)\tau_3 \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix} \tau_1 \\ \tau_2 \\ \tau_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -\tau_1 \\ -\tau_2 \\ (n-1)\tau_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ n\tau_3 \end{pmatrix}.$$

В ходе этих выкладок использовано тригонометрическое тождество:

$$\sum_{k=1}^{(n-1)/2} \cos \frac{360^\circ}{n} k = -\frac{1}{2}, \text{ при } n \text{ — нечетном.}$$

При n — четном ряд $C_n^{n-1}, C_n^{n-2}, \dots, C_n^1$ разбивается на аналогичные пары и непарный член $C_n^{n/2} = C_2$. Тогда

$$\begin{aligned} n\tau &= \begin{pmatrix} \tau_1 \\ \tau_2 \\ \tau_3 \end{pmatrix} + \sum_{k=1}^{n/2-1} \begin{pmatrix} 2\tau_1 \cos k\varphi \\ 2\tau_2 \cos k\varphi \\ 2\tau_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tau_1 \\ \tau_2 \\ \tau_3 \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2\tau_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 2\tau_1 \sum_1^{n/2-1} \cos k\varphi \\ 2\tau_2 \sum_1^{n/2-1} \cos k\varphi \\ (n-2)\tau_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ n\tau_3 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

В ходе этих выкладок использовано тригонометрическое тождество

$$\sum_{k=1}^{n/2-1} \cos \frac{360^\circ}{n} k = 0, \text{ при } n \text{ — четном.}$$

Следовательно, при любом n выполняется равенство

$$n \begin{pmatrix} \tau_1 \\ \tau_2 \\ \tau_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ n\tau_3 \end{pmatrix}, \text{ т. е. } n\tau = n\tau_3 \text{ и } \tau = \tau_3.$$

Итак, сдвиг τ , комбинирующийся с поворотом, всегда направлен вдоль оси этого поворота. Ясно, что $n\tau$ — это трансляция; тогда $n\tau = q\mathbf{t}$, где \mathbf{t} — кратчайшая трансляция, т. е. период повторяемости по данному направлению, q — целое число. Отсюда получаем $\tau = \frac{q}{n} \mathbf{t}$.

Таким образом, операция n_q , называемая *винтовым поворотом*, представляет собой поворот на $360^\circ/n$ и сдвиг вдоль оси поворота на величину вектора $\frac{q}{n} \mathbf{t}$, где \mathbf{t} — кратчайшая трансляция по данному направлению.

Если k кратно n , то $n_q^k = \frac{qk}{n} \mathbf{t}$, т. е. винтовой поворот пред-

ставляет собой трансляцию. При $q=0$ винтовой поворот превращается в обычный поворот ($n_0=n$).

Очевидно, что если группа симметрии содержит операцию n_q , то она содержит и всевозможные операции n_{q+l} . Например, при наличии операции 2_1 присутствуют операции $2_3, 2_5, \dots$, а также операции $2_{-1}, 2_{-3} \dots$

Операции n_q^k и $n_{q'}^{k'}$ идентичны, если выполняются два условия: 1) $qk=q'k'$; 2) $k-k'=ln$, где l — целое число. Например, $2_1^3=2_3^1$; $2_3^4=2_6^2$; $3_1^4=3_4^1$. В более общем виде $n_q^k=(n')_{q'}^{k'}$, если 1) $\frac{qk}{n} = \frac{q'k'}{n'}$; 2) $\frac{k'}{n'} = \frac{k}{n} + l$. Например, $6_{20}^2=3_2^{10}$.

Обратимся теперь к комбинациям сдвига и поворота с инверсией (операция \bar{n}_q). В результате поворота C_n с инверсией и сдвига τ радиус-вектор \mathbf{r} преобразуется в радиус-вектор $\mathbf{r}'=-C_n\mathbf{r}+\tau$. Повторение этой операции дает вектор $\mathbf{r}''=C_n^2\mathbf{r}-C_n\tau+\tau$. В результате n -кратного и $2n$ -кратного выполнения операции \bar{n}_q получим

$$\begin{aligned}\mathbf{r}^{(n)} &= (-1)^n C_n^n \mathbf{r} + (-1)^{n-1} C_n^{n-1} \tau + \dots - C_n \tau + \tau, \\ \mathbf{r}^{(2n)} &= C_n^{2n} \mathbf{r} - C_n^{2n-1} \tau + \dots - C_n \tau + \tau.\end{aligned}$$

Будем считать, что n — четное. Тогда $\bar{n}^n=1$ и $\bar{n}_q^n=n\tau$. Вместе с тем

$$n\tau = \mathbf{r}^{(n)} - \mathbf{r} = -C_n^{n-1}\tau + C_n^{n+2}\tau - \dots - C_n\tau + \tau.$$

Группируя попарно члены этой суммы и считая, что поворот происходит вокруг оси Z , получим

$$\begin{aligned}-C_n^{n-1}\tau - C_n\tau &= -\begin{pmatrix} 2\tau_1 \cos k\varphi \\ 2\tau_2 \cos k\varphi \\ 2\tau_3 \end{pmatrix}, \\ C_n^{n-2}\tau + C_n^2\tau &= \begin{pmatrix} 2\tau_1 \cos k\varphi \\ 2\tau_2 \cos k\varphi \\ 2\tau_3 \end{pmatrix}.\end{aligned}$$

Один из этих двух результатов получается и при суммировании прочих пар — отрицательных и положительных. Кроме того, сумма содержит непарный член, который представляет собой $C_2\tau$ при $n=4l$ и $-C_2\tau$, т. е. $m_{\perp}\tau$, где m_{\perp} — отражение в плоскости, перпендикулярной к оси поворота, при $n=4l+2$. Группируя этот непарный член с τ , получим

$$\begin{aligned}\begin{pmatrix} -\tau_1 \\ -\tau_2 \\ \tau_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \tau_1 \\ \tau_2 \\ \tau_3 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2\tau_3 \end{pmatrix} \text{ при } n=4l, \\ \begin{pmatrix} \tau_1 \\ \tau_2 \\ -\tau_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \tau_1 \\ \tau_2 \\ \tau_3 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 2\tau_1 \\ 2\tau_2 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ при } n=4l+2.\end{aligned}$$

Если $n=4l$, отрицательных пар на одну больше, чем положительных, и мы находим в конечном итоге

$$n\tau = n \begin{pmatrix} \tau_1 \\ \tau_2 \\ \tau_3 \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} 2\tau_1 \cos k\varphi \\ 2\tau_2 \cos k\varphi \\ 2\tau_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2\tau_3 \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} 2\tau_1 \cos k\varphi \\ 2\tau_2 \cos k\varphi \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Отсюда вытекает, что $n\tau_1 = -2\tau_1 \cos k\varphi$, т. е. $\tau_1(n+2 \cos k\varphi) = 0$. Поскольку уравнение $\cos k\varphi = -n/2$ при $n=4l$ не имеет решения, $\tau_1 = 0$. Аналогично можно установить, что $\tau_2 = 0$. Следовательно, $\tau = 40$ и операция $(4l)_q$ не содержит сдвига, иными словами, она является закрытой операцией.

Если же $n=4l+2$, число отрицательных пар равно числу положительных пар, что приводит к результату:

$$n\tau = \begin{pmatrix} n\tau_1 \\ n\tau_2 \\ n\tau_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2\tau_1 \\ 2\tau_2 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Тогда $n\tau_1 = 2\tau_1$, т. е. $\tau_1(n-2) = 0$. Очевидно, что решением этого уравнения является $\tau_1 = 0$, но в случае $n=2$ допустимо и ненулевое значение τ_1 . Аналогичный результат получается и для составляющей τ_2 . Таким образом, при $n=4l+2$ $\tau = 0$, и мы снова приходим к закрытой симметрической операции. Исключением является операция $\bar{2}_q$, которая содержит сдвиг, перпендикулярный к оси поворота.

Нам осталось изучить случай нечетного n . Здесь $\bar{n}^n \neq 1$ (операция \bar{n}^n представляет собой инверсию). Зато справедливо равенство $\bar{n}^{2n} = 1$. Отсюда $\bar{n}_q^{2n} = 2n\tau$. Наряду с этим $2n\tau = r^{(2n)} - r = -C_n^{2n-1}\tau + \dots - C_n^n\tau + \tau$. Подобно тому, как это было сделано для четного n , члены суммы можно сгруппировать попарно, причем их сложение приводит к тем же самым результатам. Непарный член в данном случае равен $-C_n^n\tau = -\tau$. Так как число отрицательных пар здесь всегда равно числу положительных пар, в конечном итоге получаем $2n\tau = -\tau + \tau = 0$ и $\tau = 0$. Следовательно, при нечетном n операция \bar{n}_q также является закрытой.

Итак, комбинируя инверсионные повороты с поступательными перемещениями, мы получили открытые операции только в случае $n=2$. Операцию $\bar{2}_q$, содержащую сдвиг τ , который направлен перпендикулярно оси поворота, обычно рассматривают как отражение в плоскости, сопровождаемое перемещением, параллельным этой плоскости, и называют *отражением со скольжением*. Повторенная дважды операция $\bar{2}_q$ дает сдвиг 2τ , представляющий собой трансляцию. Тогда $2\tau = qt$, где t — кратчайшая трансляция по данному направлению (q — целое число). Следовательно, $\tau = \frac{q}{2}t$. Минимальный (по модулю) отличный от нуля сдвиг τ равен $t/2$ и соответствует преобразованию $\bar{2}_1$.

Очевидно, что если в группу симметрии входит операция $\bar{2}_q$, то в нее входят и всевозможные операции $\bar{2}_{q+2l}$. Например, при наличии операции $\bar{2}_1$ присутствуют операции $\bar{2}_3, \bar{2}_5, \dots$, а также операции $\bar{2}_{-1}, \bar{2}_{-3}, \dots$

При четном k операция $(\bar{2}_q)^k$ представляет собой трансляцию $\frac{qk}{2} \mathbf{t}$. В частном случае $q=0$ отражение со скольжением вырождается в зеркальное отражение m . Операции $(\bar{2}_q)^k$ и $(\bar{2}_{q'})^{k'}$ идентичны, если $qk=q'k'$ и $k'-k=2l$. Так, $(\bar{2}_1)^4=(\bar{2}_2)^2$, $(\bar{2}_1)^5=(\bar{2}_5)^1$.

Чтобы конкретизировать характер операции $\bar{2}_q$, ее можно обозначить a_q , или b_q , или c_q , если трансляция \mathbf{t} направлена вдоль оси X , или Y , или Z , или же n_q , если она направлена вдоль объемной или граневой диагонали ячейки. Анализ показывает, что рассматривать другие направления сдвига нет необходимости. Однако при диагональном направлении скольжения эта операция может реализоваться в варианте, обозначаемом d_q (характер этого преобразования ясен из раздела 5.1 и рис. 5.1.6, б).

Таким образом, многообразие открытых операций симметрии исчерпывается винтовыми поворотами и отражениями со скольжением.

Открытые элементы симметрии подобно закрытым можно трактовать как циклические группы соответствующих операций. Но в отличие от закрытых элементов симметрии эти группы являются бесконечными — они содержат бесчисленное множество операций. Так, ось трансляций содержит в себе сдвиги на величину векторов... $-2\mathbf{t}, -\mathbf{t}, 0, \mathbf{t}, 2\mathbf{t}, \dots$; ось 4_1 содержит операции... $4_1^{-2}, 4_1^{-1}, 4_1^0=1, 4_1^1, 4_1^2 \dots$

Как уже отмечалось выше, в конкретных задачах обычно приходится сталкиваться только с осями n_q , для которых $0 \leq Q < n$. Чтобы обосновать последнее утверждение, обратимся к группам вида $P_c n_q$, где $0 \leq Q < n$, которые описывают симметрию одномерных периодических фигур. Такая группа содержит в качестве подгруппы винтовую ось n_q и одномерную группу трансляций P_c (индекс c указывает на одномерность группы). При $Q=1$ группа $P_c n_1$ тождественно равна группе n_1 , так как последняя уже содержит в себе соответствующую систему трансляций.

Нетрудно установить, что всякая ось n_q с любым положительным или отрицательным значением q является подгруппой соответствующей группы $P_c n_q$. Например, $3_3 \in P_c 3_0, 3_4 \in P_c 3_1, 3_5 \in P_c 3_2$ и т. д. (см. рис. 5.1.2). Вместе с тем ось n_q с $q \neq 0$ может существовать лишь как подгруппа одной из групп $P_c n_q$ (в частности, группы n_1 и $P_c n_1$ совпадают). Пусть, например, $\{M_i\}$ — это совокупность точек, получаемых из исходной точки операциями оси 3_2 (рис. 5.6.1). К этой совокупности нужно добавить точки $\{N_i\}$, связанные с точками $\{M_i\}$ трансляцией \mathbf{t} . Полученная система эквивалентных позиций $\{M_i\} + \{N_i\}$ отвечает симметрии $P_c 3_2$. Если же рассмотреть совокупность точек $\{M_i\}$, игнорируя точки $\{N_i\}$, то фактически

кая симметрия будет отвечать группе P_c3_1 , причем кратчайшая трансляция окажется равной $2t$. Следовательно, группа 3_2 существует лишь в составе группы P_c3_2 , а взятая сама по себе реализоваться не может. Аналогично, оси $3_3, 3_6, 3_9 \dots$ обнаруживаются только в фигурах с симметрией P_c3_0 (или просто P_c3), оси $3_4, 3_7, 3_{10} \dots$ — только в фигурах с симметрией P_c3_1 , оси $3_5, 3_8, 3_{11} \dots$ — только в фигурах с симметрией P_c3_2 (см. рис. 5.1.2).

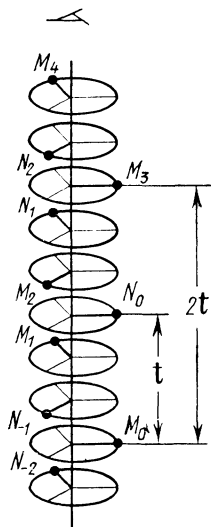


Рис. 5.6.1. Группа 3_2 является подгруппой группы P_c3_2

Итак, вместо винтовых осей n_Q практически более целесообразно рассматривать группы вида P_cn_Q , которые, за исключением случая $Q=1$, когда $n_Q=P_cn_Q$, не являются циклическими. Обычно, говоря о винтовых осях, мы имеем в виду именно эти группы, которые называются *дополненными винтовыми осями* (в частности, группа P_cn_0 , или просто P_cn , представляет собой *дополненную поворотную ось*). Однако для краткости слово «дополненная» часто бывает опущено и используется общепринятое в кристаллографической литературе обозначение n_Q .

Плоскость скользящего отражения — это циклическая группа, содержащая операции $\dots (\bar{2}_q)^{-1}, (\bar{2}_q)^0=1, (\bar{2}_q)^1, (\bar{2}_q)^2 \dots$. Как и для винтовых осей, нет практической надобности использовать всевозможные циклические группы $\bar{2}_q$. Достаточно ввести в рассмотрение группы $P_c\bar{2}_1$ и $P_c\bar{2}_0$ (рис. 5.1.5). Первая из этих групп тождественно равна группе $\bar{2}_1$, содержащей одномерную подгруппу трансляций;

вторая включает в себя зеркальное отражение t и одномерную подгруппу трансляций, параллельных плоскости отражения. Все циклические группы $\bar{2}_q$ с нечетным q являются подгруппами группы $P_c\bar{2}_1$, а циклические группы $\bar{2}_q$ с четным q — подгруппами группы $P_c\bar{2}_0$, причем группы $\bar{2}_q$ с $q \neq 0, 1$ могут существовать лишь в составе групп $P_c\bar{2}_1$ и $P_c\bar{2}_0$.

Группу $P_c\bar{2}_0$ можно также обозначить P_ct или, чтобы показать ориентацию плоскости t относительно трансляции, $P_{c(Y)}11t$. Здесь индекс Y указывает направление оси трансляции. Три последних символа соответствуют трем осям координат, причем плоскость t считается перпендикулярной оси Z . Эта группа представляет собой *дополненную плоскость зеркального отражения* (см. рис. 5.1.5, б). Аналогично, пользуясь буквенными символами, группу $P_c\bar{2}_1$ можно обозначить, например, как $P_{c(Y)}b$, если скольжение направлено вдоль оси Y , или как $P_{c(X)}11b$, чтобы показать, кроме того, что плоскость скользящего отражения перпендикулярна оси Z .

Перейдем теперь к умножению открытых симметрических операций. Рассмотрим последовательное действие на точку с радиус-вектором \mathbf{r} двух открытых операций с матрицами $A_{(1)}$ и $A_{(2)}$ (матрица A соответствует повороту n или повороту с инверсией $\bar{2}$) и сдвигами $\boldsymbol{\tau}_{(1)}$ и $\boldsymbol{\tau}_{(2)}$. Под действием первой операции вектор \mathbf{r} преобразуется в вектор $\mathbf{r}_1 = A_{(1)}\mathbf{r} + \boldsymbol{\tau}_{(1)}$. Под действием второй операции вектор \mathbf{r}_1 переходит в вектор $\mathbf{r}_2 = A_{(2)}\mathbf{r}_1 + \boldsymbol{\tau}_{(2)} = A_{(2)}A_{(1)}\mathbf{r} + A_{(2)}\boldsymbol{\tau}_{(1)} + \boldsymbol{\tau}_{(2)}$. Таким образом, в общем случае произведением двух открытых операций будет также открытая операция, вращательная часть которой (возможно, включающая инверсию) описывается матрицей $A_{(3)} = A_{(2)}A_{(1)}$, а поступательная — вектором $\boldsymbol{\tau}_{(3)} = A_{(2)}\boldsymbol{\tau}_{(1)} + \boldsymbol{\tau}_{(2)}$. В частном случае, когда $\boldsymbol{\tau}_{(3)} = 0$, результатом умножения будет закрытая операция.

Аналогичным способом, положив $\boldsymbol{\tau}_{(1)} = 0$ или $\boldsymbol{\tau}_{(2)} = 0$, нетрудно получить произведение открытой и закрытой операции.

Пользуясь описанной схемой умножения операций, можно рассмотреть сочетания элементов симметрии (как открытых, так и закрытых), сосуществующих в той или иной группе симметрии. Остановимся на некоторых конкретных случаях, представляющих особый интерес. Начнем с комбинации поворотной, винтовой или инверсионной оси с трансляцией t_{\parallel} , направленной вдоль этой оси. Очевидно, что поворотные и винтовые оси превращаются при этом в соответствующие дополненные оси Pcn_q . В случае инверсионных осей мы также приходим к дополненным осям $P_c\bar{n}$, но здесь нужно обратить внимание на расположение особых точек.

Будем обозначать поворот вокруг оси L с инверсией в точке O символом $\bar{n}_L(O)$. Докажем, что произведение $\bar{n}_L(O_0)$ и трансляции t_L вдоль оси L равно $\bar{n}_L(O_1)$, причем вектор O_0O_1 равен $t_L/2$.

Пусть в результате последовательного проведения операций

$\bar{n}_L(O_0)$ и t_L вектор $\mathbf{r}_1 = \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix}$ преобразуется в вектор $\mathbf{r}_2 = \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix}$.

Будем для определенности считать, что ось L совпадает с осью Z .

Тогда $\mathbf{r}_2 = A\mathbf{r}_1 + t_Z = \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ -z_1 + t_Z \end{pmatrix}$, где A — матрица операции $\bar{n}_Z(O_0)$.

Перенесем начало координат в точку O_1 , отстоящую от точки O_0

на $t_Z/2$. Относительно этого нового начала $\mathbf{r}_1 = \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 - t_Z/2 \end{pmatrix}$, $\mathbf{r}_2 =$

$= \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ -z_1 + t_Z/2 \end{pmatrix}$. Очевидно, что $A \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 - t_Z/2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ -z_1 + t_Z/2 \end{pmatrix}$.

Таким образом, поворот с инверсией $\bar{n}_L(O_1)$ позволяет преобразовать вектор \mathbf{r}_1 в вектор \mathbf{r}_2 , что и требовалось доказать.

$$\begin{pmatrix} R_X \\ R_Y \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi \\ -\sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R_X \\ R_Y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t_X \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (5)$$

где R_X и R_Y — составляющие вектора \mathbf{R} . Из равенства (5) получим систему уравнений:

$$\begin{cases} R_X - R_X \cos \varphi - R_Y \sin \varphi = t_X \\ R_Y + R_X \sin \varphi - R_Y \cos \varphi = 0. \end{cases} \quad (6)$$

Решая эту систему, находим

$$R_X = t_X/2; \quad R_Y = -R_X \operatorname{ctg} \varphi/2. \quad (7)$$

Существование решения доказывает исходное утверждение. Значения R_X и R_Y фиксируют положение точки O_1 . Еще более наглядно положение этой точки определяется углом δ , который равен $90^\circ - \varphi/2$.

Если операция g_0 — это поворот с инверсией, то матрица A имеет другой вид, и вместо уравнения (5) мы получим

$$\begin{pmatrix} R_X \\ R_Y \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} -\cos \varphi & -\sin \varphi \\ \sin \varphi & -\cos \varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R_X \\ R_Y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t_X \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Отсюда вытекает система уравнений

$$\begin{cases} R_X + R_X \cos \varphi + R_Y \sin \varphi = t_X \\ R_Y - R_X \sin \varphi + R_Y \cos \varphi = 0. \end{cases} \quad (9)$$

В качестве решения системы (9) получим

$$R_X = t_X/2; \quad R_Y = R_X \operatorname{tg} \varphi/2; \quad \delta = \varphi/2. \quad (10)$$

Проведенные выкладки фактически представляют собой доказательство теоремы, сформулированной в разделе 5.2. Поскольку решение (10) дает для поворота с инверсией $\delta = \varphi/2$, при наличии перпендикулярной трансляции инверсионная ось $\bar{3}$ смещается в центр шестиугольника, а инверсионная ось $\bar{6}$ — в центр треугольника, построенного на трансляции. Для единообразия и удобства формулировки общей теоремы мы переходим к зеркально-поворотным осям ($\bar{3} = S_6$, $\bar{6} = S_3$). Тогда во всех случаях смещение оси L_1 относительно оси L_0 определяется углом $\delta = 90^\circ - \varphi/2$.

В заключение обратимся к сочетаниям перпендикулярной и параллельной трансляций с плоскостями скользящего отражения. Поскольку такой плоскости соответствует операция 2_1 , трансляция \mathbf{t} , перпендикулярная к данной плоскости, смещает последнюю на $\mathbf{t}/2$ (см. рис. 5.2.2). Параллельная трансляция всегда содержится в плоскости скользящего отражения, и, следовательно, эта плоскость обязательно является дополненной. Поэтому представляет интерес лишь такое сочетание плоскости скользящего отражения с параллельной трансляцией, при котором трансляция \mathbf{t} непараллельна вектору $\boldsymbol{\tau}$, определяющему направление и величину скольжения. В таком случае получается *дважды дополненная* плоскость скользящего отражения, обозначаемая $P_l \bar{2}_1$. Индекс l указывает на нали-

чие двумерной группы трансляций, т. е. двумерной решетки (см. раздел 6.1). Эту группу можно также обозначить, например, как $P_{(z)}11b$, полагая, что двумерная решетка и плоскость скользящего отражения совпадают с плоскостью XU и скольжение происходит едоль оси Y .

Теперь перейдем к вопросу о путях вывода федоровских групп. Прежде всего отметим, что пространственная группа может быть задана двумя существенно различными способами. Первый из них, называемый *геометрическим*, заключается в том, что группа задается своими «порождающими» элементами симметрии. Этим наглядным подходом, принятым в кристаллографии, мы и пользовались выше. Возможен, однако, и второй способ, названный *арифметическим*, в котором группа задается набором операций (движений), выбранных по определенным правилам. Остановимся сначала на тех методах вывода федоровских групп, в которых используется геометрический подход, затем охарактеризуем возможности арифметического подхода.

Геометрический способ описания пространственных групп использовался Е. С. Федоровым и А. Шенфлисом, которые, как уже было отмечено, первыми осуществили их полный вывод. Основой метода Федорова являются алгебраические уравнения, которые позволяют находить координаты точек, входящих в одну систему эквивалентных позиций (Федоров называл такие системы *правильными*). В этих уравнениях главные члены одинаковы для всех правильных систем, соответствующих одной и той же точечной группе, добавочные члены характеризуют различия в переносах (сдвигах). По некоторым особенностям вывода федоровские группы подразделяются на три типа: 1) симморфные, которые не содержат винтовых осей и плоскостей скользящего отражения (об этих группах говорилось в разделе 5.4), 2) гемисимморфные, которые не содержат винтовых осей, но обязательно включают в себя плоскости скользящего отражения, 3) асимморфные, содержащие винтовые оси. Шенфлис, как и Федоров, выводил пространственные группы путем присоединения системы переносов к точечным группам; при этом он учитывал типы решеток, возможные в каждом конкретном случае. Важным преимуществом работы Шенфлиса является то, что она содержит доказательство фундаментальной теоремы о наличии во всякой правильной системе трехмерной группы трансляций. Федоров принимал это утверждение в качестве постулата.

Следует упомянуть еще так называемый «классный» метод вывода пространственных групп, предложенный в 1951 г. Н. В. Беловым. В этом методе, удобном для учебных целей, «генераторами» федоровских групп являются 14 типов Бравэ, причем рассматриваются сочетания различных решеток с закрытыми и открытыми плоскостями симметрии.

В книге А. В. Шубникова и В. А. Копчика (см. список рекомендованной литературы) описан метод вывода федоровских групп с использованием теории расширения. Здесь рассматриваются рас-

ширения групп трансляций с помощью точечных кристаллографических групп G и групп G^T , изоморфных им по модулю; эти расширения получаются как произведения групп различного типа¹. Этот метод имеет принципиальное преимущество — на основе подобных расширений выводятся не только федоровские группы, но и ряд других групп, о которых говорится в разделе 6.3.

Арифметический способ задания федоровской группы используется в матрично-векторном методе вывода, который был предложен Г. Цассенхаузом в 1948 г. и реализован Р. В. Галиулиным в 1969 г. В арифметическом подходе каждая операция группы задается поворотом A (этот поворот может включать или не включать в себя инверсию) и переносом σ , определенными относительно базисного репера E подгруппы трансляций T . Совокупность этих движений обозначается символом (A, σ) , где A — целочисленная матрица. Совокупность таких матриц представляет собой кристаллографическую точечную группу F . Федоровская группа полностью задается набором операций, поворотные части которых полностью определяют группу F (порождающие операции).

Пусть задана некоторая группа F целочисленных матриц A_1, A_2, \dots, A_n , соответствующая ей по симметрии решетка T и некоторый базисный репер E , по отношению к которому матрица A описывает преобразования этой решетки в себя. Для любых F и E существует одна или несколько федоровских групп, в том числе симметричная группа, в которой $\sigma_1 = \sigma_2 = \dots = \sigma_n$. При наличии ненулевых переносов σ необходимым и достаточным условием того, чтобы набор векторов $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n$ соответствовал федоровской группе с заданными F и E , является выполнение совокупности условий $A_j \sigma_i + \sigma_j = \sigma_j + t$, где σ_{ji} — сдвиг, соответствующий произведению операций (A_i, σ_i) и (A_j, σ_j) , t — трансляция из группы T . Последнее утверждение дает основу для последовательного вывода пространственных групп, который может быть автоматизирован и даже проведен на ЭВМ. В результате получается 303 группы, среди которых нет таких, которые различаются лишь выбором начала координат, но есть группы, которые с кристаллографической точки зрения эквивалентны, поскольку становятся идентичными при переименовании осей координат. Если исключить повторы такого рода, получается 219 неизоморфных федоровских групп. С учетом того, что 11 из них существуют в виде двух энантиомерных форм, в конечном итоге получается 230 групп, найденных Е. С. Федоровым.

¹ К сожалению, сущность этого метода затруднительно разъяснить в рамках использованной выше терминологии. Читателей, интересующихся данным вопросом, мы отсылаем к цитируемой книге А. В. Шубникова и В. А. Копчика.

РАСШИРЕНИЕ И УГЛУБЛЕНИЕ ПОНЯТИЯ СИММЕТРИИ

6.1. ГРУППЫ СИММЕТРИИ ОБЪЕКТОВ РАЗЛИЧНОЙ РАЗМЕРНОСТИ. ПЛОСКИЕ ГРУППЫ. СИММЕТРИЯ ЦЕПЕЙ И СЛОЕВ

Выше мы в основном имели дело только с двумя типами объектов: с трехмерными непериодическими фигурами (в частности, с молекулами) и с трехмерными фигурами, периодичными по всем трем измерениям (с моделями идеальных кристаллических структур). Для описания их симметрии использовались соответственно точечные и пространственные (федоровские) группы. Однако нередко приходится рассматривать объекты иного типа. Многообразие геометрических объектов можно охарактеризовать с помощью индексов m и n ($m \geq n$), первый из которых есть размерность пространства, второй — число измерений, по которым наблюдается периодичность. Каждой паре значений m и n соответствует множество групп G_n^m , описывающих симметрию объектов данного m, n -типа.

Таблица 12

Типы фигур и число групп, описывающих их симметрию

	$m = 1$	$m = 2$	$m = 3$
$n = 0$	одномерные непериодические фигуры 2	розетки ∞	трехмерные тела ∞
$n = 1$	одномерные периодические фигуры 2	плоские цепи (бордюры) 7	цепи (стержни) ∞
$n = 2$	—	сетчатые орнаменты (обои) 17	слои 80
$n = 3$	—	—	кристаллические структуры 230

В табл. 12 для всех случаев, когда $m \leq 3$, даны названия различных m, n -типов фигур, приведено также число групп для каждого типа.

На рис. 6.1.1 изображены 7 случаев симметрии плоских цепей (группы G_1^2). В обозначениях групп симметрии символ P_c указывает на наличие одномерной подгруппы трансляций (индекс c от

английского *chain* — цепь). Те же 7 групп характеризуют возможную симметрию бордюров, которые отличаются от плоских цепей тем, что вместо обязательного присутствия тривиальной плоскости симметрии, совпадающей с плоскостью цепи, подразумевается отсутствие какого-либо изображения на обратной стороне рисунка.

На рис. 6.1.2 перечислены 17 групп симметрии сетчатых орнаментов (группы G_2^2) — обычно их называют *плоскими группами*. Символы P_l и C_l соответствуют примитивной и центрированной двумерным решеткам (индекс l от английского *layer* — слой). Эти же 17 групп описывают симметрию обоев. Между сетчатыми орнаментами и обоями различие такое же, как между плоскими цепями и бордюрами.

Для описания симметрии объемных цепей и слоев служат группы типа G_1^3 и G_2^3 . Поскольку объемные цепи могут обладать направленными вдоль них поворотными, инверсионными и винтовыми осями сколь угодно высокого порядка, число групп типа G_1^3 бесконечно. Однако, как и точечные группы, они разбиваются на конечное число семейств (таких семейств имеется 17). Полный перечень этих семейств, а также всех 80 групп типа G_2^3 дан в книгах: А. В. Шубников «Симметрия» и А. В. Шубников, В. А. Копцик «Симметрия в науке и искусстве» (см. список рекомендованной литературы). Примеры объемных цепей и слоев имеются в разделах 5.1 и 7.2. Обозначения групп симметрии таких цепей и слоев строятся вполне аналогично обозначениям групп симметрии плоских цепей и сетчатых орнаментов. Отличие заключается в том, что здесь могут появляться символы элементов симметрии, расположенных параллельно или перпендикулярно третьей оси координат.

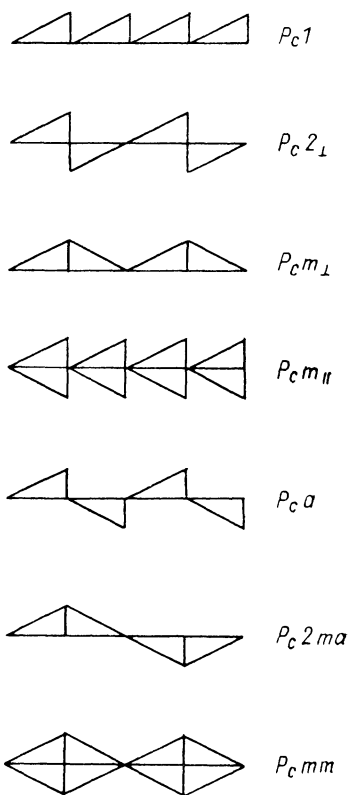


Рис. 6.1.1. Группы симметрии плоских цепей

6.2. АКСИОМЫ ДИСКРЕТНОСТИ И ПОКРЫТИЯ. КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ ГЕОМЕТРИЯ

В начале книги мы уже говорили о возможности строго математического (дедуктивного) построения геометрической кристаллографии. При таком подходе этот раздел науки фактически

предстает как раздел математики, и его можно назвать «кристаллографической геометрией».

Исходным пунктом здесь являются две аксиомы, которые определяют систему точек евклидова пространства, называемую *системой Делоне*. Будем обозначать такую систему $\{D_i\}$.

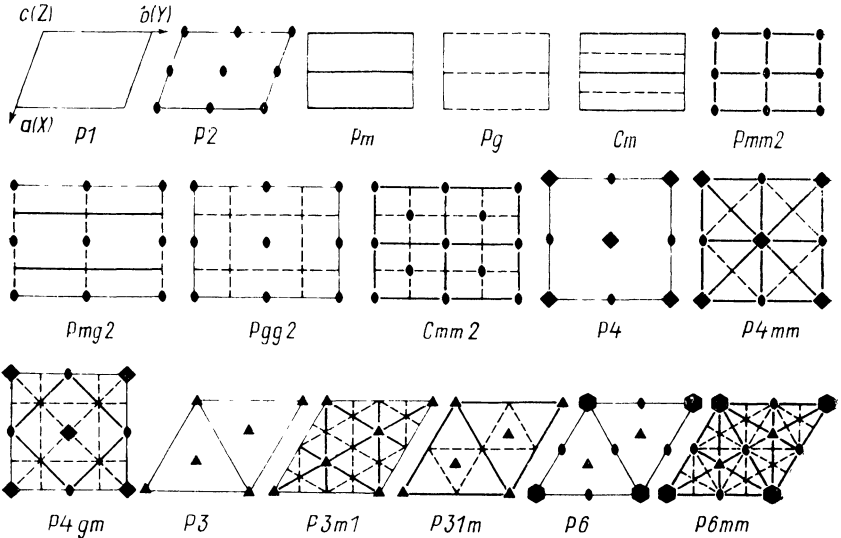


Рис. 6.1.2. Группы симметрии сетчатых орнаментов (плоские группы)

Аксиома дискретности. Расстояние между любыми двумя точками из множества $\{D_i\}$ больше некоторого фиксированного отрезка r .

Аксиома покрытия. Расстояние от любой точки пространства до ближайшей к ней точки из множества $\{D_i\}$ меньше некоторого фиксированного отрезка R .

Первая аксиома не позволяет точкам располагаться слишком густо, вторая — исключает появление изолированных подмножеств $\{D_i\}$, т. е. групп точек (или отдельных точек), далеко отстоящих от остальных точек, содержащихся в $\{D_i\}$. Это соответствует расположению атомов, если считать их точечными и неподвижными, в конденсированных фазах (кристаллах, жидкостях и мезофазах). Очевидно, что множество $\{D_i\}$ бесконечно и распространено во всех направлениях.

Если для конкретной системы $\{D_i\}$ удалось найти некоторые значения r' и R' , обеспечивающие выполнение двух сформулированных аксиом, то любые значения r , меньшие r' , и любые значения R , большие R' , также будут пригодны. Поэтому для характеристики данной системы $\{D_i\}$ следует указать предельные значения r и R , при которых аксиомы дискретности и покрытия уже не действуют. $\lim r$ — это кратчайшее расстояние между точками из

множества $\{D_i\}$, $\lim R$ — это максимальный радиус шара, который можно расположить в системе так, что точки из $\{D_i\}$ будут находиться только на его поверхности (радиус наибольшей пустоты). Приведем конкретные примеры из числа простых кристаллических структур:

Структура	$\lim r$	$\lim R$	$\lim r/\lim R$	
			точн.	прибл.
α -Fe	$a\sqrt{3}/2$	$a\sqrt{5}/4$	$2\sqrt{3}/\sqrt{5}$	1,63
Cu	$a\sqrt{2}/2$	$a/2$	$\sqrt{2}$	1,41
NaCl	$a/2$	$a\sqrt{3}/4$	$2/\sqrt{3}$	1,16
CaTiO ₃	$a/2$	$a/2$	1	1,00
графит	$a\sqrt{3}/2$	$\frac{a^2}{3c} + \frac{c}{4}$	$\frac{6ac\sqrt{3}}{4a^2 + 3c^2}$	0,72

Нетрудно доказать, что $\lim r/\lim R < 2$. Для трехмерных систем максимальное значение этого отношения достигается, по-видимому, в структуре α -Fe. Нижний предел величины $\lim r/\lim R$ математически не ограничен, но в конкретных конденсированных фазах она остается достаточно высокой из-за стремления атомов и молекул к плотной упаковке. Таким образом, эта величина, которую можно назвать *коэффициентом компактности*, является полезной характеристикой структуры¹.

Аксиома дискретности эквивалентна каждому из следующих утверждений:

1) в шаре радиуса r , описанном вокруг любой точки D_i , нет других точек из множества $\{D_i\}$,

2) в любом шаре содержится конечное число точек из множества $\{D_i\}$.

Аксиому покрытия можно заменить одним из следующих утверждений:

1) шары с радиусом R , описанные вокруг точек $\{D_i\}$, покрывают пространство (т. е. включают в себя все его точки),

2) шар радиуса R , помещенный в любую точку пространства, содержит хотя бы одну точку из системы $\{D_i\}$.

Эти утверждения (леммы) позволяют лучше представить свойства систем Делоне. Добавим к ним еще одну лемму:

множество точек $\{D_i\}$ является $2 \lim R$ -связным, т. е. любые две его точки можно соединить ломаной, вершины которой будут точками из $\{D_i\}$, а длина каждого отрезка не превысит $2 \lim R$.

Пучок векторов, соединяющих точку D_i со всеми остальными точками, которые входят в множество $\{D_i\}$, называется *глобальной*

¹ Примечательно, что коэффициент компактности структуры α -Fe больше, чем структуры Cu, хотя последняя имеет более высокий коэффициент плотности шаровой упаковки.

звездой. Система Делоне, в которой глобальные звезды всех точек D_i равны, называется *правильной*.

Оказывается, однако, что равенство глобальных звезд не является необходимым условием правильности. В работах Б. Н. Делоне и сотр. установлено, что система $\{D_i\}$ будет правильной, если все ее точки одинаково окружены в сфере радиуса $10R$; существует также предположение, что этот предел можно уменьшить до $4R$.

Последнее обстоятельство имеет фундаментальное значение. Оно показывает, что, если в рассматриваемой системе атомов каждый атом (или некоторая группировка атомов) в сфере конечного и сравнительно небольшого радиуса имеет одинаковое окружение, эта система представляет собой кристаллическую структуру. Отсюда вытекают важные соображения о механизме образования кристаллов.

Полная совокупность преобразований симметрии любой правильной системы образует группу. Всякая такая группа или ее подгруппа, переводящая любую точку правильной системы в любую другую ее точку, это и есть федоровская группа. И наоборот, всякая орбита федоровской группы есть правильная система точек.

Решетчатое строение кристаллических структур в кристаллографии часто рассматривается как аксиома. Между тем при строгом математическом подходе отнюдь не тривиальной оказывается следующая теорема, сложное доказательство которой было проведено Шенфлисом:

всякая федоровская группа содержит в себе трехмерную подгруппу трансляций (решетку), т. е. правильная система всегда обладает трехмерной периодичностью¹.

Полный вывод всех федоровских групп в рамках кристаллографической геометрии (дедуктивной кристаллографии) осуществляется с помощью матрично-векторного метода, который вкратце был охарактеризован в конце предыдущей главы.

6.3. АНТИСИММЕТРИЯ, ЦВЕТНАЯ СИММЕТРИЯ И ДРУГИЕ ОБОБЩЕНИЯ СИММЕТРИИ

Общее определение симметрии подразумевает инвариантность (неизменность) объекта при тех или иных преобразованиях. Выше, говоря о симметрических операциях, мы понимали их как изометрические преобразования, при которых объект остается в геометрическом смысле равным самому себе (тождественно или зеркально). Можно, однако, рассматривать симметрию с более общих позиций, модифицируя как понятие симметрической операции, так и понятие равенства объектов. В частности, можно ввести в рассмотрение преобразования, при которых нарушается, но вполне

¹ Доказательства этой и других теорем, упомянутых в настоящем разделе, приведены в книге Р. В. Галиулина «Кристаллографическая геометрия» (см. список рекомендуемой литературы).

определенным образом, равенство отрезков (например, получается симметрия подобия), или преобразования, при которых прямые превращаются в кривые (криволинейная симметрия).

Особый интерес представляют операции, при которых могут меняться не только геометрические, но и какие-либо другие характеристики, например цвет. Так, возникают группы черно-белой симметрии (группы антисимметрии) и цветные группы. С физической точки зрения изменение цвета трактуется как скачкообразное изменение некоторого физического свойства (спина, заряда и т. п.).

Операции антисимметрии наряду с обычным геометрическим действием включают в себя изменение цвета (белого на черный или наоборот). Таковы операции n' и m' , представляющие собой соответственно поворот и отражение в плоскости с перекрашиванием.

При наличии антисимметрии возникают четыре типа равенства фигур; их иллюстрирует рис. 6.3.1. Это порождает кроме обычной

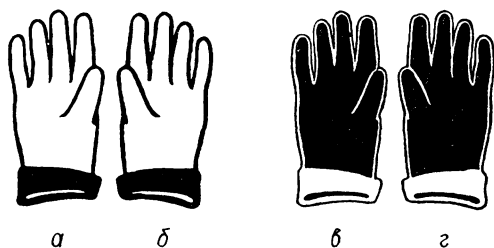


Рис. 6.3.1. Четыре случая равенства фигур с учетом антисимметрии:
 $a-a$, $б-б$, ... — отождествление; $a-б$, $в-г$ — зеркальное равенство.
 $a-в$, $б-г$ — антиотождествление; $a-г$, $б-в$ — зеркальное антиравенство

тождественной операции 1 операцию антиотождествления $1'$ (с помощью этой операции фигуры a и $б$ превращаются в фигуры $в$ и $г$) и кроме обычного отражения в плоскости m отражение с изменением цвета m' (с помощью такой операции фигуры a и $б$ преобразуются в фигуры $г$ и $в$). Каждой антисимметрической операции соответствует элемент антисимметрии.

Группы антисимметрии включают в себя и обычные и антисимметрические операции. Такие группы подобно обычным группам симметрии могут быть определены в пространстве различной размерности для фигур с различным числом измерений, по которым наблюдается периодичность. Наиболее важны точечные и пространственные группы антисимметрии.

На рис. 6.3.2 приведены примеры фигур, которые описываются различными точечными группами антисимметрии. Например, группа $2'/m'$ (рис. 6.3.2, б) включает в себя операции антисимметрии $2'$ и m' и обычные симметрические операции $\bar{1}$ и 1 .

Пространственные группы антисимметрии называют также «шубниковскими». Они содержат в себе не только закрытые, но и открытые антисимметрические операции, в том числе антитрансляцию (сдвиг с изменением цвета). А. В. Шубников показал, что

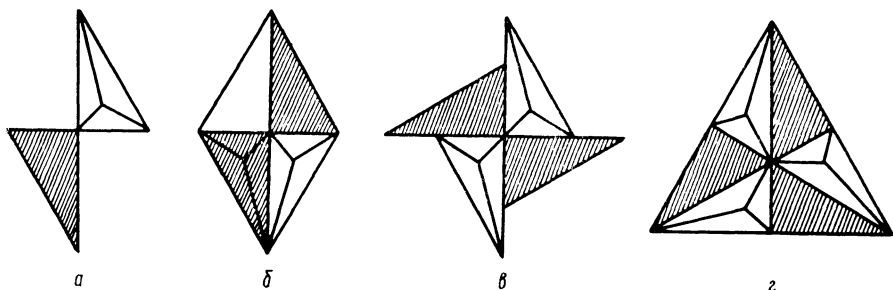


Рис. 6.3.2. Точечные группы антисимметрии:
 а, б, в, г — фигуры с группами антисимметрии $\bar{1}'$, $2'/m'$, $\bar{4}'$, $32'$

существует 1191 черно-белая пространственная группа. На рис. 6.3.3 в качестве примера показана группа $\bar{3}^4_{58}$; здесь нижний индекс соответствует порядковому номеру федоровской группы $Pn\bar{3}m$ (см. рис. 5.5.1), которая входит в данную группу антисимметрии как подгруппа; верхний индекс — порядковый номер рассматриваемой шубниковской группы. Как видно из рис. 6.3.3, группа $\bar{3}^4_{58}$ кроме элементов симметрии, составляющих группу $Pn\bar{3}m$, включает в себя ряд элементов антисимметрии.

Примером конкретной системы, симметрия которой описывается одной из шубниковских групп, является структура вещества с магнитными свойствами, если в ней магнитные моменты атомов могут иметь лишь одну из двух ориентаций. Антисимметрия применяется также для характеристики сегнетоэлектрических структур, для описания структур, в которых чередуются «пустые» и «заполненные» координационные многогранники, и т. п. Полный перечень и изображения всех шубниковских групп имеются в атласе В. А. Копчика «Шубниковские группы» (Изд-во МГУ, 1966).

Негеометрическая характеристика, которой мы дополняем классическую симметрию, переходя к антисимметрии, может приобретать не два значения, а несколько. Тогда получается цветная (многоцветная) симметрия, которую ввел Н. В. Белов. В группах цветной симметрии существует корреляция между кратностью орбит в соответствующих геометрических группах и числом цветов. Полный вывод пространственных групп цветной симметрии дает 2942 группы (из них 111 трехцветных, 2170 четырехцветных и 379 шестичетных). Эти группы можно использовать для описания магнитных кристаллических структур, в которых магнитные моменты атомов имеют не две, а несколько ориентаций.

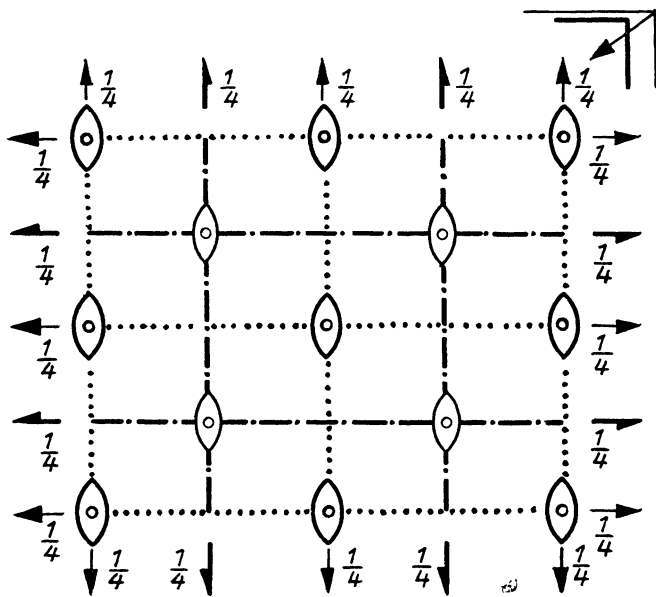
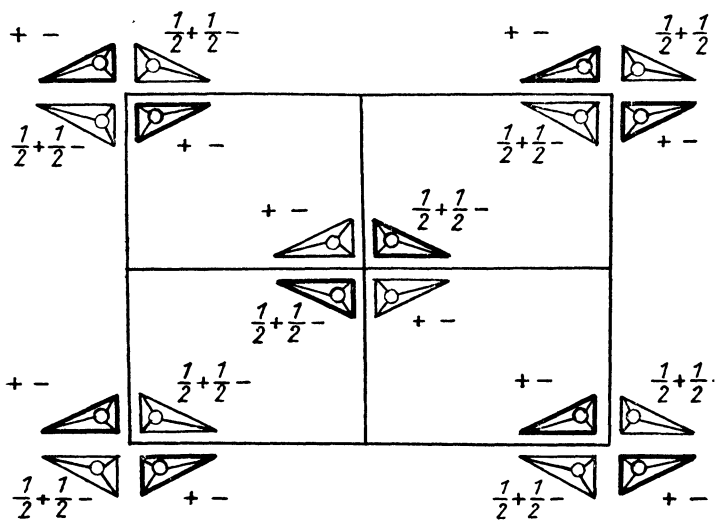


Рис. 6 3 3 Пространственная группа антисимметрии Sh_{58}^{403}

СИММЕТРИЯ И СВЕРХСИММЕТРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

7.1. СТРУКТУРНЫЕ КЛАССЫ И ХИРАЛЬНЫЕ ТИПЫ. РАЦИОНАЛЬНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ МОЛЕКУЛ

В настоящей главе мы ставили своей задачей продемонстрировать применение аппарата симметрии для кристаллохимического анализа строения молекулярных кристаллов. К их числу относится большинство кристаллических веществ. Практически все органические и многие неорганические соединения образуют кристаллы, в которых атомы прочными (чаще всего ковалентными) связями объединены в конечные группировки — острова, причем взаимодействия между атомами соседних островов (чаще всего это ван-дер-ваальсовы взаимодействия) существенно слабее, чем между атомами, входящими в один остров. Такие острова могут быть нейтральными или заряженными; в первом случае их называют молекулами, во втором — молекулярными ионами.

Молекулярные кристаллы подразделяются на *гомомолекулярные* и *гетеромолекулярные*. Первые содержат в себе только химически одинаковые молекулы, и именно такими кристаллами мы ограничимся в дальнейшем, хотя рассмотренный ниже подход в принципе применим и к гетеромолекулярным кристаллам.

Когда речь идет о сравнительно простых по своему строению кристаллических веществах, в кристаллохимии широко используется понятие *структурного типа*. Последнее объединяет совокупность структур, которые описываются одной и той же моделью¹. Например, к структурному типу NaCl (см. рис. 3.1.1) относятся многие галогениды щелочных металлов, а также MgO, ScN, SnAs, LaVi и другие бинарные соединения. Но применительно к сложным структурам, каковыми обладают обычно молекулярные кристаллы, понятие структурного типа мало что даст: структурных типов становится очень много, и каждый из них имеет лишь одного или совсем небольшое число представителей. Вместе с тем удастся описать некоторые важные особенности молекулярных кристаллических структур на основе пространственных групп и их орбит, используя понятие структурного класса. При этом мы абстрагируемся от индивидуальности молекулы — играет роль лишь ее симметрия (точнее, симметрия занимаемой позиции).

¹ Такие вещества называются *изоструктурными*. Строго говоря, для изоструктурных веществ модель структуры (здесь имеется в виду *r*-модель) одинакова с точностью до подобия в геометрическом смысле этого слова. Однако обычно считается допустимым и небольшое отклонение от подобия, но без изменения симметрии.

Структурный класс — это совокупность структур с одинаковой федоровской группой и одинаковым размещением молекул по орбитам. Естественно, в структурах, относящихся к данному классу, одинаково и число молекул в ячейке (Z). На рис. 7.1.1 схематически показано расположение молекул в некоторых структурных классах, характерных для молекулярных кристаллов.

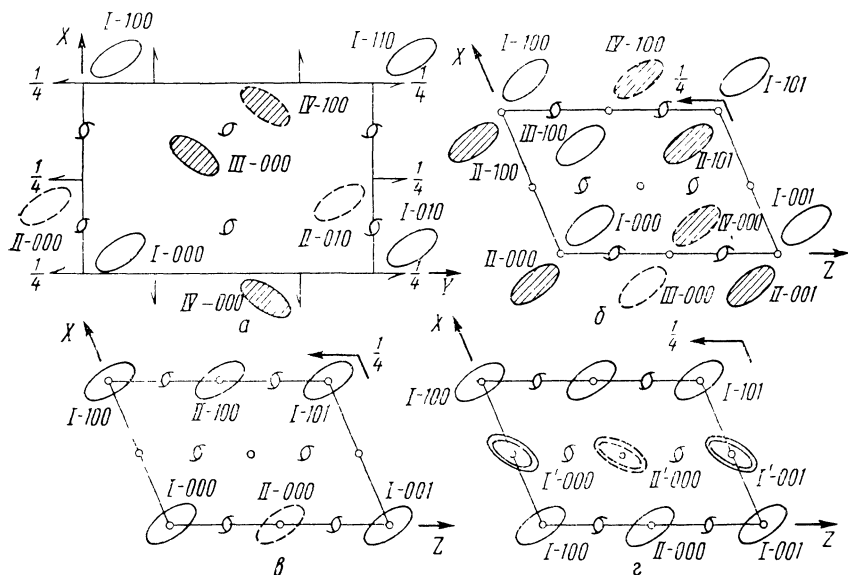


Рис. 7.1.1. Расположение молекул в кристаллах структурных классов: a — $P2_12_12_1$, $Z=4(1)$; $б$ — $P2_1/c$, $Z=4(1)$; $в$ — $P2_1/c$, $Z=2(\bar{1})$; $г$ — $P2_1/c$, $Z=4(\bar{1}, \bar{1})$ (штриховым контуром показаны молекулы, которые расположены на высоте, равной половине соответствующего периода решетки; заштрихованы молекулы, обращенные к наблюдателю «обратной» стороной)

В символе класса последовательно указываются: 1) пространственная группа, 2) число молекул в ячейке, 3) перечень орбит, которые записываются в виде точечных групп, характеризующих симметрию занятых молекулами позиций. Например, символ $P2_1/c$, $Z=6(\bar{1}, 1)$ означает, что в структуре с симметрией $P2_1/c$ молекулы занимают позицию в центрах инверсии (с кратностью 2) и общую позицию (с кратностью 4). Если занято большое число однотипных орбит, для сокращения символа используется запись с верхним индексом (показатель степени). Например, $P2_1/c$, $Z=16(1^4)$, что эквивалентно $P2_1/c$, $Z=16(1,1,1,1)$. Часто структурные классы, как и структурные типы, называют по какому-либо из их представителей. Например, классы, показанные на рис. 7.1.1, называются классами 2,4-динитрофенола, n -фторбензойной кислоты (или 2-иодадаммантана), нафталина и толана соответственно.

На рисунках структурных классов молекулы обычно изображаются в виде овалов, если точечная группа S , описывающая симметрию позиции, не содержит осей высшего порядка. Если же такие оси в группе S содержатся, то молекулы изображаются в виде розеток с соответствующим числом лепестков.

В классах, представленных на рис. 7.1.1, *а, б, в*, молекулы занимают лишь одну орбиту ($k=1$). Это значит, что все они симметрически эквивалентны, т. е. имеют совершенно одинаковое пространственное строение и одинаково окружены соседними молекулами. Такие структуры (кристаллы) называются *моносистемными*. Молекулярные кристаллы, в которых химически одинаковы, т. е. описываемые одной и той же структурной формулой, молекулы занимают более одной орбиты ($k>1$), называются *полисистемными*. Структуры, относящиеся к классу толана (см. рис. 7.1.1, *г*), дают пример бисистемных структур. В полисистемных структурах молекулы, относящиеся к разным системам (симметрически неэквивалентные молекулы), в принципе могут различаться по своему строению и всегда имеют различное окружение. Сосуществование в одном кристалле закономерно чередующихся химически одинаковых, но геометрически различных молекул называется *контактной конформерией*. Но чаще молекулы, даже если они симметрически независимы, имеют очень близкое строение. Это создает предпосылки для явления *сверхсимметрии*, которое описано в разделе 7.3.

При отсутствии в пространственной группе операций, содержащих инверсию (или отражение в плоскости), молекулы, относящиеся к одной орбите, тождественно равны; часто говорят, что они обладают одинаковой хиральностью (см. раздел 18). В противном случае симметрически эквивалентные молекулы, занимающие общие позиции или позиции на поворотных осях, энантиомерны, т. е. зеркально равны; они имеют разную хиральность. Если же молекулы занимают частные позиции в центрах инверсии или в особых точках инверсионных осей или на плоскостях зеркального отражения, то они ахиральны. Таким образом, выделяются три типа орбит¹: гомохиральные, гетерохиральные и ахиральные.

Соответственно молекулярные кристаллы разбиваются на четыре *хиральных типа*: тип *A*, где молекулы занимают гомохиральные орбиты; тип *B*, где молекулами заняты гетерохиральные орбиты; тип *C*, где заняты ахиральные орбиты; тип *D*, где молекулы располагаются на ахиральных и гетерохиральных орбитах. Нетрудно убедиться в том, что иные комбинации невозможны.

Наиболее простая картина наблюдается в моносистемных структурах, которые составляют около 90% гомомолекулярных структур. Здесь реализуются лишь первые три типа. В типе *A* молекулы занимают одну гомохиральную орбиту, т. е. все они

¹ Эта классификация орбит, конечно, остается в силе и для немалекулярных кристаллов. Она имеет общий смысл и находит отражение на рисунках пространственных групп, приводимых в Интернациональных таблицах

левые или все правые; такие кристаллы обладают более или менее сильно выраженной оптической активностью В типе *B* на гетерохиральной орбите в равных количествах сосуществуют левые и правые молекулы; такие смеси в химии называют *рацематами*; относящиеся к этому типу кристаллы не могут быть оптически активными. Наконец, в типе *C* молекулы ахиральны, и оптическая активность также невозможна; такие вещества иногда называют *внутренними рацематами*.

В полисистемных структурах ситуация значительно осложняется. Так, в бисистемной структуре типа *A* химически одинаковые, но симметрически неэквивалентные молекулы могут быть равны тождественно или зеркально (здесь уже речь идет о приближенном равенстве) или же они вовсе не равны. Бывает и так, что сравниваемые молекулы равны в каких-то своих значительных частях, но различаются строением отдельных фрагментов. Это дает основание для подразделения данного типа на *хиральные подтипы*. Но мы не будем останавливаться на этом вопросе подробно.

Выше, говоря о хиральности молекул, мы подразумевали, что она определяется симметрией позиции (*S*). Однако при анализе симметрических особенностей молекулярной структуры необходимо также принимать во внимание *собственную симметрию* молекул (S_0), составляющих кристалл. Строго говоря, молекула в кристалле действительно имеет симметрию, равную симметрии позиции, поскольку такова симметрия поля межмолекулярных сил, в котором находится молекула. Однако возмущения, вносимые внешним полем, обычно малы по сравнению с внутримолекулярными взаимодействиями. Отклонения от собственной симметрии, присущей изолированной молекуле, могут быть очень невелики (иногда они даже укладываются в пределы погрешности рентгеноструктурного анализа). Поэтому нередко встречаются структуры, в которых собственная симметрия S_0 выше симметрии *S*, хотя это не находит отражения в символе структурного класса. Тогда группа S_0 может содержать инверсионные оси (в частности, плоскость зеркального отражения или центр инверсии), даже если группа *S* их не содержит. В этом случае молекула ахиральна, хотя по своей позиции в кристалле (по своему окружению) она хиральна.

На рисунках структурных классов (см. рис. 7.1.1) и на изображениях молекулярных кристаллических структур используются так называемые «рациональные» обозначения молекул, которые удобны, если надо описать межмолекулярные контакты, например водородные связи. Эти обозначения получаются следующим образом.

Символ каждой молекулы состоит из римской цифры и трех индексов, соответствующих трем координатным осям; например, II-102. Молекула, принятая за исходную, обозначается символом I-000. Исходной всегда считается та молекула, для которой в оригинальной рентгеноструктурной работе приведены координаты атомов. Символами II-000, III-000 и т. д. обозначаются молекулы, которые получаются из нее операциями федоровской группы в

том порядке, в котором координаты соответствующих точек даны в Интернациональных таблицах. Ненулевые индексы используются для обозначения молекул, отстоящих от соответствующих молекул с нулевыми индексами на некоторое число периодов (в центрированных решетках эти индексы могут быть дробными).

Так, для структурного класса $P2_1/c$, $Z=4(1)$ (см. рис. 7.1.1,б) обозначения молекул строятся следующим образом. Для общей системы эквивалентных позиций в Интернациональных таблицах координаты точек располагаются в следующем порядке: x, y, z ; $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; $\bar{x}, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$. Поэтому, выбрав исходную молекулу и приписав ее центру тяжести координаты x, y, z , обозначаем молекулу с координатами $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ символом II-000, молекулу с координатами $\bar{x}, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ — символом III-000 и молекулу с координатами $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$ — символом IV-000.

Молекула, отстоящая, например, от молекулы II-000 на период по оси X и на период по оси Y , обозначается II-110 (на рисунке данного структурного класса она проецируется на молекулу II-100) и т. д. Молекулы, занимающие частные позиции, обозначаются аналогично.

Таким образом, молекулы, в символах которых фигурируют одинаковые римские цифры, *ковекториальны* между собой, т. е. одинаково ориентированы по отношению к осям координат кристалла. Молекулы, обозначаемые разными римскими цифрами, *нековекториальны*.

7.2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ ПО СТРУКТУРНЫМ КЛАССАМ И МЕТОД СИММЕТРИИ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ФУНКЦИЙ

В табл. 13 представлены данные о распределении гомомолекулярных кристаллов по структурным классам, полученные на базе рентгеноструктурных исследований пяти тысяч кристаллических веществ. В дополнение к таблице укажем, что распределение гомомолекулярных кристаллов по хиральным типам таково: A 28,4%, B 55,6%, C 15,7%, D 0,3%.

В пределах каждого хирального типа выделяется несколько распространенных структурных классов, причем шесть наиболее широко представленных классов охватывают 67,7% всех структур, а на долю трех из этих классов (см. рис. 7.1.1, $a-v$), самых представительных в своих типах, приходится несколько более половины структур. Всего по данным статистического анализа в настоящему времени известно около 200 структурных классов гомомолекулярных кристаллов, но более половины из них имеют лишь 1—2 представителей, т. е. являются аномальными.

Таким образом, лишь некоторые немногочисленные способы расположения молекул встречаются очень часто. Существует, кро-

Наиболее распространенные структурные классы гомомолекулярных кристаллов

Структурные классы	Представитель, определяющий название класса	Число структур	%*	%**
Тип А				
$P2_12_12_1$, $Z = 4(1)$	2, 4-динитрофенол	798	56,1	16,0
$P2_1$, $Z = 2(1)$	1, 4-циклогександион	352	24,8	7,0
$P2_1$, $Z = 4(1, 1)$	метилантарная к-та	63	4,4	1,3
Тип В				
$P2_1/c$, $Z = 4(1)$	<i>n</i> -фторбензойная к-та (2-иодадамантан)	1429	51,4	28,6
$P\bar{1}$, $Z = 2(1)$	малоновая к-та	289	10,4	5,8
$Pbca$, $Z = 8(1)$	β -аланин	203	7,3	4,1
$C2/c$, $Z = 8(1)$	<i>o</i> -хлорбензойная к-та	136	4,9	2,7
$C2/c$, $Z = 4(2)$	циануровая к-та	132	4,8	2,6
$P2_1/c$, $Z = 8(1, 1)$	толуол	124	4,5	2,5
$Pna2_1$, $Z = 4(1)$	α -аланин	107	3,8	2,1
Тип С				
$P2_1/c$, $Z = 2(\bar{1})$	нафталин	311	39,5	6,2
$P\bar{1}$, $Z = 1(\bar{1})$	<i>n</i> -гексан	95	12,1	1,9
$Pnma$, $Z = 4(m)$	тиомочевина	93	11,8	1,9
$P2_1/m$, $Z = 2(m)$	цианацетилен	37	4,7	0,7
$Pbca$, $Z = 4(\bar{1})$	бензол	34	4,3	0,7
$C2/c$, $Z = 4(\bar{1})$	циклогексан	32	4,1	0,6

* От числа структур, относящихся к данному хиральному типу.

** От общего числа структур.

ме того, несколько десятков сравнительно редких вариантов формирования кристалла. Прочие известные способы укладки молекул уникальны. Эти обобщения можно распространить и на гетеромолекулярные кристаллы, однако здесь число реализующихся способов расположения молекул существенно больше.

Статистические данные подтверждают сформулированный А. И. Китайгородским принцип, согласно которому молекулы чаще всего теряют в кристаллах собственные элементы симметрии за исключением центра инверсии. Это значит, что в кристаллических структурах симметричные молекулы чаще оказываются в позициях, симметрия которых S не включает в себя поворотные и инверсионные оси, содержащиеся в группе симметрии S_0 изолированной молекулы. Правда, ось 2 сохраняется довольно часто — в 43% случаев, но плоскость m — лишь в 10% случаев. Оси выс-

шего порядка обычно утрачиваются (кроме оси $\bar{4}$, которая сохраняется в 70% случаев). Если молекула имеет несколько элементов симметрии, то маловероятно, чтобы она сохранила более чем один из них. Но центросимметричные молекулы обычно размещаются в центрах инверсии (92% случаев). Это обстоятельство составляет содержание *правила центросимметричности*.

Описанная картина строения молекулярных кристаллов может быть объяснена (интерпретирована) с помощью *метода симметрии потенциальных функций*, который позволяет в принципе предска-

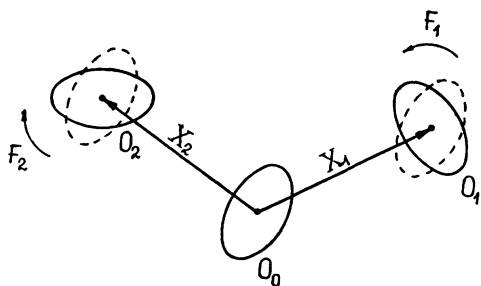


Рис. 7.2.1. Относительное расположение молекул O_0 и O_1 определяется поворотом F и сдвигом X . Молекула O_2 расположена относительно молекулы O_0 так же, как молекула O_0 относительно молекулы O_1

зывать, исходя из общих соображений, распределение по структурным классам, представленное в табл. 13. Сущность этого метода заключается в следующем.

Мы рассматриваем совокупность равных (тождественно или зеркально) молекул, в каждой из которых единообразно задан «центр» O_i (для определенности удобно считать, что это центр масс молекул) и вектор x_i , что позволяет описать положение

и ориентацию молекулы. Центр исходной молекулы O_0 совпадает с началом координат. Расположение молекулы O_i относительно молекулы O_0 можно также охарактеризовать матрицей поворота (или поворота с инверсией) F_i и вектором X_i (рис. 7.2.1); здесь подразумевается, что молекула O_0 совмещается с молекулой O_i в результате поворота F_i и сдвига X_i .

Пару молекул O_0O_i будем называть *контактом «молекула — молекула»* и обозначать $K_F^{(i)}(X)$; здесь F и X приобретают значения, соответствующие преобразованию молекулы O_0 в молекулу O_i . Контакты $K_F^{(i)}(X)$ и $K_F^{(j)}(X)$ считаются равными, если пару молекул O_0O_i можно как целое совместить с парой молекул O_0O_j . Равенство $K_F^{(i)}(X) = K_F^{(j)}(X)$ реализуется в одном из двух вариантов: 1) молекула O_0 совмещается с молекулой O_j , а молекула O_i — с молекулой O_0 ; 2) молекула O_0 совмещается сама с собой, а молекула O_i — с молекулой O_j . Очевидно, что второй вариант осуществим лишь для симметричных молекул. Рассмотрим сначала общий случай — возникновение агломератов, состоящих из асимметричных молекул; здесь нам придется иметь дело только с первым вариантом равенства молекулярных контактов.

Справедлива *теорема*, выражаемая формулой:

$$K_F^{(1)}(X) = K_{F^{-1}}^{(2)}(-F^{-1}X),$$

где F^{-1} операция, обратная операции F (см. рис. 7.2.1).

Сущность этой теоремы заключается в том, что как бы ни была расположена молекула O_1 относительно молекулы O_0 , в общем случае найдется такой способ расположения молекулы O_2 , что контакт O_0O_2 будет равен контакту O_0O_1 . Формула указывает способ построения эквивалентного контакта¹.

Докажем приведенную формулу. Молекула O_0 преобразуется в молекулу O_i операциями F_i и X_i . Тогда произвольный вектор x_0 , принадлежащий молекуле O_0 , преобразуется в аналогичный вектор x_i молекулы O_i следующим образом: $x_i = F_i x_0 + X_i$. Если $K_F^{(1)}(X) = K_F^{(2)}(X)$ (первый вариант равенства контактов), то молекула O_2 должна совмещаться с молекулой O_0 при тех же операциях, что и молекула O_0 с молекулой O_1 , т. е. при повороте F_1 (относительно центра O_0) и сдвиге X_1 . Следовательно, $F_2 x_2 + X_1 = x_0$. Подставляя сюда $x_2 = F_2 x_0 + X_2$ и раскрывая скобки, получим: $F_1 F_2 x_0 + F_1 X_2 + X_1 = x_0$. Отсюда вытекает $F_2 = F_1^{-1}$ и $X_2 = -F_1^{-1} X_1$, что и требовалось доказать.

Заметим, что доказанную формулу можно также представить в виде: $K_F^{(1)}(X) = K_{F^{-1}}^{(2)}(IF^{-1}X)$, где I — матрица инверсии. Как будет видно из дальнейшего, лишь в некоторых частных случаях это равенство обращается в тождество, т. е. не существует контакт $K_{F^{-1}}^{(2)}(X)$, равный контакту $K_F^{(1)}(X)$, но не совпадающий с ним.

Молекулы O_0 и O_1 взаимодействуют, и энергия этого взаимодействия описывается потенциальной функцией $U_F(X)$, если считать, что молекула O_0 неподвижна, а молекула O_1 движется поступательно (т. е. матрица F остается неизменной). Минимумы этой функции отвечают наиболее выгодным относительным положениям молекул; наиболее низкие из этих минимумов называются *особыми точками*. Если расположить молекулы так, чтобы все симметричные эквивалентные особые точки были заняты одновременно, возникает молекулярный агломерат, который будем называть *нормальным*.

Симметрия потенциальных функций, из которой, как будет показано далее, и вытекает общая картина строения молекулярных кристаллов, в общем случае (для асимметричных молекул) полностью определяется основным уравнением, представляющим собой энергетическую трактовку теоремы о молекулярных контактах:

$$U_F(X) = U_{F^{-1}}(IF^{-1}X).$$

Рассмотрим решения основного уравнения, отвечающие различным случаям симметрии. Сначала обратимся к тем решениям, которые получаются при $F = F^{-1}$. Последнее означает, что в левой и правой части уравнения стоит одна и та же потенциальная функция. Имеются лишь четыре операции F , удовлетворяющие такому условию, т. е. обратные самим себе: повороты C_1 и C_2 , инверсия $I = C_{1i}$ и отражение в плоскости $\sigma = C_{2i}$. Подставив их в основное

¹ Теореме можно придать и чисто геометрический смысл, заменив молекулы равными фигурами произвольной формы.

уравнение, получаем в правой его части $U_F(IX)$, $U_F(\sigma X)$, $U_F(X)$ и $U_F(C_2X)$ соответственно, что характеризует симметрию потенциальной функции S_U и определяет симметрию нормального агломерата S_a :

F	S_U	S_a
C_1	I	P_{c1}
C_2	σ	P_{c2}
I	C_1	I
σ	C_2	P_{ca}

При $F=C_1$ потенциальная функция centrosимметрична. Расположим молекулы O_1 и O_2 в особых точках функции $U_F(X)$, связанных центром инверсии; при таком расположении образуются особо выгодные контакты этих молекул с молекулой O_0 . Поскольку $F=C_1$ все три молекулы коекваториальны, т. е. имеют одинаковую ориентацию (их векторы x_i параллельны). Приняв в качестве исходной молекулу O_0 , а затем следующую за ней молекулу, можно продолжить цепочку. В итоге возникает нормальный агломерат, который представляет собой цепь трансляционно эквивалентных молекул, показанную на рис. 7.2.2, а. Симметрия этой цепи — P_{c1} . Важно обратить внимание на то, что симметрия потенциальной функции отнюдь не совпадает с симметрией полученного агломерата. Последнее характерно и для других случаев. Аналогично строятся и другие нормальные агломераты. Если $F=C_2$, то функция имеет плоскость симметрии, перпендикулярную к оси поворота на 180° ; нормальный агломерат — цепь, содержащая винтовую ось второго порядка (рис. 7.2.2, б). При частном положении молекулы O_1 на плоскости симметрии возникает димер с поворотной осью второго порядка (рис. 7.2.2, в). Если $F=I$, то потенциальная функция асимметрична, что приводит к centrosимметричному димеру (рис. 7.2.2, г). Наконец, если $F=\sigma$, то потенциальная функция имеет ось 2, перпендикулярную к плоскости, в которой происходит отражение молекулы, а нормальный агломерат — это цепь с плоскостью скользящего отражения (P_{ca}) (рис. 7.2.1, д), в частном случае превращающаяся в димер с зеркальной плоскостью симметрии (рис. 7.2.1, е).

При $F \neq F^{-1}$ левая и правая части основного уравнения представляют собой равные потенциальные функции, которые имеют различную пространственную ориентацию (вторая преобразуется в первую операцией IF^{-1}). Следовательно, и здесь имеется возможность расположить молекулы O_1 и O_2 в эквивалентных, хотя и принадлежащих различным функциям, особых точках. Для построения нормального агломерата используется обычная процедура: в качестве исходной принимается молекула O_1 , потом — следующая за ней и т. д.

Если F — это произвольный поворот C_n , то нормальный агломерат в общем случае представляет собой спираль с соответствующей

шей винтовой осью. При рациональном n эта спираль имеет период; если n — целое, то группа симметрии спирали $P_c n_1$. В частном случае спираль вырождается в кольцо, содержащее n молекул. При иррациональном n возникает аperiодическая спираль. Если F — произвольный поворот C_{ni} , то при рациональном n нормальный агломерат содержит конечное число молекул; при иррациональном n понятие нормального агломерата теряет смысл, так

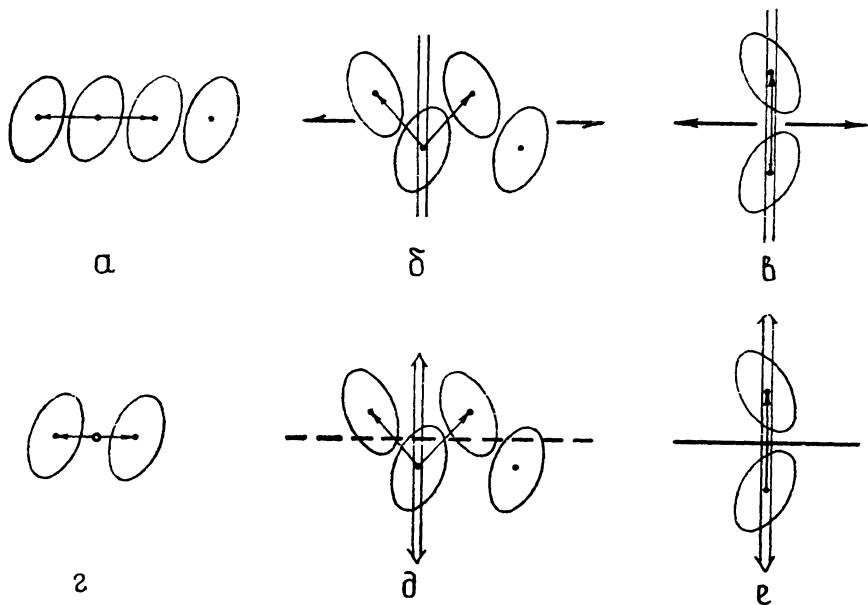


Рис. 7.2.2. К выводу молекулярных агломератов по методу симметрии потенциальных функций. Двойными линиями показаны элементы симметрии потенциальных функций

как особые точки оказываются на бесконечно малых расстояниях друг от друга.

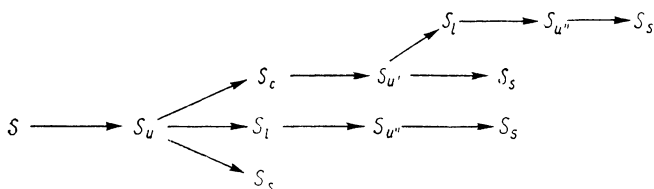
Из перечисленных выше нормальных агломератов в кристаллических структурах наиболее часто встречаются те, при образовании которых молекулы имеют максимальное число степеней свободы; именно в таких агломератах обычно реализуются оптимальные межмолекулярные контакты. Еще одно условие, которое определяет вид молекулярной кристаллической структуры, — удобство наложения агломератов.

Эти факторы приводят к тому, что для гомохиральных систем, образованных асимметричными молекулами, наиболее характерны цепи $P_c 2_1$; менее типичны, но также достаточно часто встречаются цепи $P_c 1$. В гетерохиральных системах чаще всего наблюдаются цепи $P_c a$ и центросимметричные димеры. Агломераты, возникаю-

щие при $F \neq F^{-1}$, в кристаллических веществах наблюдаются очень редко, поскольку здесь накладываются слишком жесткие условия на относительное расположение молекул или же эти агломераты оказываются очень неудобными для упаковки. Примечательно, что одно из возможных решений основного уравнения приводит к аperiодической спирали. Естественно, такая спираль не может присутствовать в кристаллическом веществе, но она может наблюдаться в неупорядоченных (или неполностью упорядоченных) конденсированных фазах, т. е. в аморфных веществах, в жидкостях, в жидких кристаллах.

До сих пор мы говорили о наложении асимметричных молекул. Если молекула имеет симметрию S , отличную от 1, то в дополнение к приведенной общей формуле будет справедливо соотношение $U_F(\mathbf{X}) = U_{s_i F}(s_i \mathbf{X})$, где s_i — операция, входящая в группу S . Следовательно, симметрия молекул порождает дополнительные эквивалентные особые точки, использование которых приводит к нормальным агломератам с молекулами в частных позициях. В числе таких агломератов могут оказаться не только цепи, но и слои и трехмерные структуры. Мы не будем останавливаться на этом вопросе подробно. Отметим лишь, что потенциальная функция центросимметричной молекулы при любом F центросимметрична, что приводит к образованию центросимметричных агломератов. Таким образом, правило центросимметричности получает соответствующее обоснование.

Чтобы проанализировать образование кристалла из молекулярных агломератов, можно совершенно аналогичным способом ввести понятие потенциальной функции U' для бесконечных молекулярных цепей, рассмотреть симметрию этой функции в зависимости от симметрии налагающихся цепей и способов их относительной ориентации и построить вторичные агломераты (среди них будут слои и трехмерные структуры). Теоретический вывод завершается анализом возможных наложений слоев с помощью соответствующих потенциальных функций U'' . В целом схема вывода имеет следующий вид (S, S_c, S_l, S_s — симметрия молекулы, цепи, слоя и структуры соответственно):



В итоге удается в хорошем согласии с опытом теоретически получить все оптимальные равновесные расположения молекул, которые возникают при их контакте.

Важное обстоятельство заключается в том, что нормальный агломерат возникает лишь при выполнении следующего условия: симметрически эквивалентные особые точки, в которых размеща-

ются молекулы, должны быть расположены так, чтобы молекулы не мешали друг другу, т. е. не перекрывались сколько-нибудь существенно. В противном случае при построении оптимального расположения может оказаться занятой лишь часть эквивалентных особых точек и возникает так называемое «возмущение» потенциальных функций.

Метод симметрии потенциальных функций позволяет не только перечислить оптимальные способы формирования молекулярных кристаллов, но и количественно охарактеризовать относительную вероятность структурных классов. С этой целью, учитывая число степеней свободы, которые имеют молекулы и их агрегаты при том или ином способе наложения, вводят эмпирические коэффициенты, пропорциональные вероятностям соответствующих стадий построения кристалла.

7.3. СВЕРХСИММЕТРИЯ (НЕФЕДОРОВСКИЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ГРУППЫ)

В этом разделе будет описан эффект, который очень часто наблюдается в молекулярных кристаллах, имеющих полисистемную структуру, т. е. содержащих химически одинаковые, но симметрически независимые молекулы. Федоровская группа симметрии не накладывает никаких ограничений на относительную ориентацию таких молекул. Однако обстоятельное изучение экспериментально определенных полисистемных структур показало, что симметрически неэквивалентные молекулы обычно преобразуются друг в друга путем нетривиальных операций, не входящих в пространственную группу симметрии. Это явление было названо *сверхсимметрией*. Добавление *сверхсимметрических* операций к обычным симметрическим дает *группу сверхсимметрии* — нефедоровскую пространственную группу.

Характерным примером могут служить кристаллический толан (дифенилацетилен) и другие представители структурного класса $P2_1/c$, $Z=4$ ($\bar{1}$, 1) (см. рис. 7.1.1, ε). В структуре толана (рис. 7.3.1) независимые по федоровской группе молекулы I-000 и I'-000 можно преобразовать друг в друга путем сверхсимметрической операции 2_q , которая включает в себя поворот на 180° и сдвиг δ . Ось этого поворота занимает специальное положение: она проходит через точку с координатами $1/4, 0, 0$ (точка M), параллельна плоскости YZ и составляет с плоскостью XZ угол $\omega = 6,3^\circ$. Сдвиг δ направлен вдоль этой оси и равен $\frac{a}{2} \cos \omega \cos \beta$, причем, если преобразование молекулы I-000 в молекулу I'-000 требует сдвига δ , то преобразование I'-000 \rightarrow I-000 осуществляется при противоположном по направлению сдвиге. Аналогичная картина наблюдается и в некоторых других представителях данного структурного класса; отличаются лишь численные значения угла ω . В этом классе известны, кроме того, структуры, где ось, вокруг которой совершается поворот на 180° , имеет иную ориентацию, а также структу-

ры, где такая же сверхсимметрическая операция связывает молекулу I-000 с молекулой II'-000 (в этом случае ось поворота проходит через точку с координатами $1/4, 1/4, 1/4$, которую ниже будем называть точкой N). Но во всех без исключения рентгенографически исследованных кристаллах класса толана наблюдается операция 2_q .

Обозначение этой операции сходно с обозначением винтового поворота (см. раздел 5.6), но здесь q не является целым числом, т. е. сдвиг, вообще говоря, не равен половине трансляции. Еще

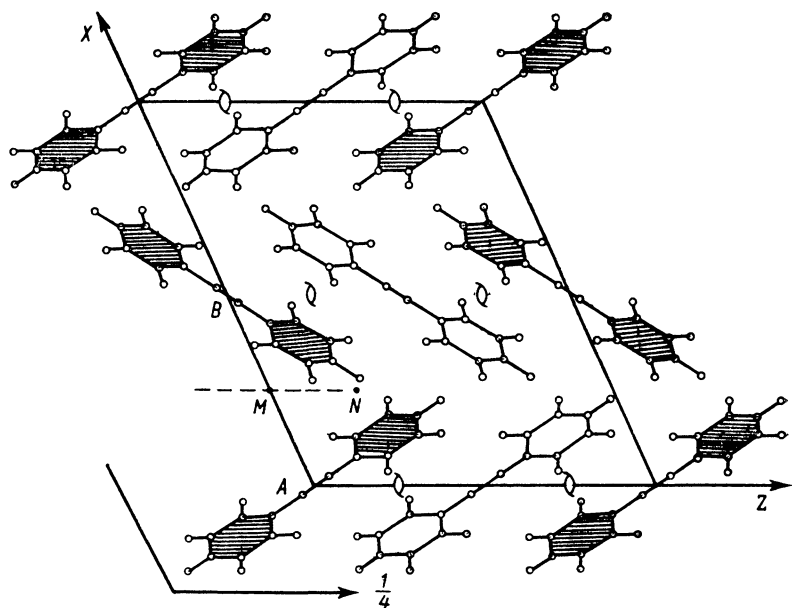


Рис. 7.3.1. Кристаллическая структура толана. Штриховкой выделены молекулы, центры которых лежат в плоскости чертежа; центры прочих молекул отстоят от этой плоскости на половину периода по оси Y . Штриховая линия — это проекция оси 2_q , поворотом вокруг которой в сочетании со сдвигом можно совместить молекулы A и B

одна существенная особенность сверхсимметрической операции 2_q заключается в том, что если определить ее так, как это было сделано выше, то она действует лишь на одну молекулу (пока для простоты будем считать, что молекула задана на уровне r -модели, т. е. в виде совокупности точечных атомов). Операция, описанная выше, позволяет преобразовать в структуре толана молекулу I-000 в молекулу I'-000, но если те же самые действия проделать с молекулой I'-000 (не меняя направления сдвига), она ни с какой другой молекулой не совместится.

Для более полного и точного описания сверхсимметрии предпочтительно определить операцию 2_q (и другие сверхсимметричес-

кие операции) как инвариантное преобразование всей структуры. Для этого используются *позиционные операторы*, действие которых зависит от координат преобразуемой точки. Операции сверхсимметрии действуют на целые молекулы, и характеристики этих операций задаются как функции координат центра молекулы.

Рациональное обозначение молекулы в общем случае можно представить в виде символа $N^{(i)}-HKL$, где i — индекс орбиты ($i = 1, 2, \dots, k$), N — порядковый номер позиции, которую занимает молекула в данной орбите (в соответствии с Интернациональными таблицами), H, K, L — выраженные в единицах a, b, c координаты данной молекулы относительно молекулы $N^{(i)}-000$, принятой за исходную для данной орбиты¹. Натуральное число N обычно указывают в виде римской цифры.

Сверхсимметрической операцией s называется нетривиальное инвариантное преобразование полисистемной структуры, при котором каждая молекула $N^{(i)}-HKL$ преобразуется в неэквивалентную ей по федоровской группе молекулу $N^{(i)}-H'K'L'$ с помощью позиционного оператора, зависящего от N, H, K, L . Операция s может представлять собой: 1) поворот со сдвигом (n_q), 2) отражение в плоскости со скольжением (m_p), 3) поворот с инверсией (\bar{n}_s). Ниже мы дадим полный перечень сверхсимметрических операций и разъясним, что подразумевается под их нетривиальностью. Пока отметим лишь, что при произвольном относительном расположении симметрически неэквивалентных молекул сверхсимметрия отсутствует.

Для простоты будем считать симметрически неэквивалентные молекулы в точности равными (тождественно или зеркально). Примем также, что сверхсимметрическая операция, как и симметрическая, действует без какой бы то ни было погрешности. В действительности оба эти допущения выполняются лишь приблизительно, но мы еще вернемся к этому вопросу.

Циклическая группа $\{s^h\}$ называется *элементом сверхсимметрии*. Последний можно трактовать и как геометрический образ. Такие образы подчас оказываются весьма экзотическими — они будут детально рассмотрены ниже. Подобно операциям и элементам симметрии операции и элементы сверхсимметрии s и $\{s^h\}$ подразделяются на закрытые и открытые. Особенность открытых операций s заключается в том, что они действуют совершенно единообразно на некоторое бесконечное подмножество молекул кристаллической структуры (цепь или слой), при этом преобразуя данное подмножество само в себя. В пределах такого подмножества операция сверхсимметрии действует вполне аналогично открытому симметрическому преобразованию, что и определяет ее название. Напротив, закрытые сверхсимметрические операции действуют по-разному на каждую отдельную молекулу.

¹ Здесь и ниже, говоря о координатах молекулы, мы имеем в виду координаты ее центра (см. раздел 7.1).

Во избежание недоразумений важно подчеркнуть, что сверхсимметрия принципиально отличается от псевдосимметрии¹, хотя, как будет видно из дальнейшего, в некоторых случаях она вырождается в псевдосимметрию и граница между этими двумя явлениями оказывается размытой.

Теперь дадим на примере кристаллического толана (см. рис. 7.3.1) описание наиболее характерных и важных закрытых операций сверхсимметрии 2_q и m_p .

Благодаря трехмерной периодичности в структуре можно реализовать множество вполне аналогичных операций 2_q . Для определенности будем говорить о той из них (назовем ее исходной), которая преобразует, в частности, молекулу A (I-000) в молекулу B (I'-000). Задача, однако, состоит в том, чтобы описать эту операцию как инвариантное преобразование всей структуры. Это можно сделать двумя способами.

Способ 1 состоит в следующем. Всякая молекула с координатами X, Y, Z преобразуется в молекулу с координатами $\frac{1}{2} - X, -Y, -Z$ в результате поворота на 180° со сдвигом $\delta(X, Y, Z)$ вдоль оси поворота. Ось поворота проходит через точку с координатами $1/4, 0, 0$ (точку M) параллельно плоскости (100), причем для молекул с $N=I$ она образует с плоскостью (010) угол ω , а для молекул с $N=II$ — угол $-\omega$. Сдвиг выражается формулой

$$\delta(X, Y, Z) = 2 \left[\left(\frac{1}{4} - X \right) a \cos \beta \cos \omega - Yb \sin \omega - Zc \cos \omega \right].$$

Определенная таким способом операция 2_q обратна самой себе. Нетрудно, например, убедиться, что молекула A преобразуется в молекулу B при повороте и сдвиге на величину $\delta_0 = \frac{a}{2} \cos \beta \cos \omega$ и в то же время B преобразуется в A при повороте и противоположном сдвиге.

Геометрический образ элемента сверхсимметрии 2_q , отвечающий такому способу определения операции 2_q , представляет собой пару пересекающихся под углом 2ω прямых; такую фигуру мы будем называть «двуосью сверхсимметрии» 2_q и считать ее состоящей из двух осей сверхсимметрии $2_q^{(\omega)}$ и $2_q^{(-\omega)}$. Сочетание описанной двуоси 2_q с трансляциями федоровской группы приводит к ее размножению по ячейке с локализацией в точках с координатами $\frac{X}{2} + \frac{1}{4}, \frac{Y}{2}, \frac{Z}{2}$.

Способ 2 определения исходной операции 2_q как инвариантного преобразования всей структуры заключается в следующем. Всякая молекула с координатами X, Y, Z преобразуется в молекулу с

¹ Псевдосимметрией называется наличие небольших искажений в структуре объекта, пренебрегая которыми, мы получаем более высокую симметрию, чем истинная, точная симметрия.

координатами $X + \frac{1}{2}$, Y , Z путем поворота на 180° вокруг оси, проходящей через точку с координатами X , Y , Z (ориентация оси остается той же, что и при первом способе определения), и сдвига $\delta = a/2$. Таким образом, сдвиг остается постоянным для всех молекул и направлен не вдоль оси поворота, а вдоль оси X^1 . Но каждая молекула поворачивается вокруг своей оси, проходящей через ее центр. Следовательно, геометрический образ элемента сверхсимметрии в данном случае представляет собой совокупность двух систем параллельных прямых и является «полиосью сверхсимметрии» $\{2_q\}$.

Определенная первым способом операция $2_q(1)$ и определенная вторым способом операция $2_q(2)$ реализуют разные подстановки молекул. Кроме того, нетрудно видеть, что $2_q(2)$ в отличие от $2_q(1)$ не является сама себе обратной, поскольку $2_q(2)^2 = a$. Следовательно, группа $\{2_q(2)^k\}$ порождает бесконечную орбиту. В связи с этим возникает вопрос: следует ли считать $2_q(1)$ и $2_q(2)$ одной и той же операцией?

Опыт приложения теории сверхсимметрии к конкретным кристаллическим структурам показывает, что в практическом отношении удобно принять следующее определение: если каждая из операций s_1 и s_2 , будучи добавлена к F -группе моносистемной ($k=1$) молекулярной структуры, порождает одну и ту же полисистемную структуру, то операции s_1 и s_2 эквивалентны. Тогда $2_q(1) = 2_q(2)$.

Операции m_p также наблюдаются в структурах толана и его аналогов, где они возникают как результат умножения операции 2_q на инверсию $\bar{1}$, содержащуюся в федоровской группе. Операцию m_p тоже можно определить двумя способами, аналогичными двум способам определения 2_q .

Согласно способу 1 исходная операция m_p (т. е. преобразующая, в частности, молекулу A в молекулу B) — это отражение в плоскости, проходящей через точку M и перпендикулярной соответствующей оси $2_q^{(\omega)}$ или $2_q^{(-\omega)}$, со сдвигом $\delta(X, Y, Z)$. Сдвиг параллелен этой плоскости и зависит от координат преобразуемой молекулы следующим образом:

$$\delta(X, Y, Z) = 2 \left\{ \left[\left(\frac{1}{4} - X \right) a \sin \beta \right]^2 + \left[- \left(\frac{1}{4} - X \right) a \cos \beta \cos \omega - Yb \cos \omega + Zc \sin \omega \right]^2 \right\}^{\frac{1}{2}}.$$

Исходная операция $m_p(1)$ осуществляет ту же подстановку молекул, что и исходная операция $2_q(1)$, т. е. $X, Y, Z \rightarrow \frac{1}{2} - X, \bar{Y}, \bar{Z}$.

¹ Этот сдвиг можно разложить на составляющие, одна из которых сдвинет ось в точку $X + \frac{1}{4}$, Y , Z , а другая, равная δ_0 , будет параллельна оси поворота.

Геометрический образ, соответствующий элементу сверхсимметрии m_p , — «двуплоскость», которая включает в себя две плоскости сверхсимметрии $m_p^{(+\omega)}$ и $m_p^{(-\omega)}$, пересекающиеся под углом 2ω . Такие двуплоскости размножаются по ячейке подобно двусюам $2q$.

При определении по способу 2 исходная операция $m_p(2)$ содержит постоянный сдвиг $\delta = a/2$, а отражение каждой молекулы X, Y, Z происходит в плоскости, имеющей ту же ориентацию, что и в первом варианте, но проходящей через точку с координатами X, Y, Z . В итоге получается та же подстановка, что и в случае исходной операции $2q(2)$, т. е. $X, Y, Z \rightarrow X + \frac{1}{2}, Y, Z$. Соответствующий элемент сверхсимметрии — «полиплоскость» $\{m_p\}$, содержащая две системы параллельных плоскостей. Согласно приведенному выше критерию эквивалентности операций s_1 и s_2 справедливо равенство $m_p(1) = m_p(2)$.

Существенное обстоятельство заключается в том, что если операция $2q$ определена первым способом, то ее умножение на инверсию $\bar{1}$ автоматически дает операцию m_p , определенную вторым способом, и наоборот. Это приводит к необходимости иметь в виду оба способа описания рассмотренных закрытых операций сверхсимметрии.

Теперь переходим к одному из центральных вопросов теории сверхсимметрии: какие значения φ или, что вполне эквивалентно, какие значения n следует считать возможными для закрытых сверхсимметрических операций? Требуется, следовательно, составить полный перечень таких операций.

В случае операций f , входящих в федоровские группы, наличие трехмерной решетки порождает условие $n = 1, 2, 3, 4, 6$. Для операций типа s такого ограничения нет, поскольку симметрически независимые молекулы в принципе могут иметь любую относительную ориентацию. Вместе с тем, с помощью подходящего поворота со сдвигом или поворота с инверсией (угол и положение оси поворота следует соответствующим образом подобрать) молекула $N^{(i)} - HKL$ всегда совмещается с молекулой $N^{(i)} - H'K'L'$. При этом n приобретает любые значения и отсутствует качественное различие между операциями, которым соответствуют целые и нецелые значения n (например, между поворотами на 120° и 123°).

Имеется, однако, одно важное обстоятельство, позволяющее выделить особо операции s , для которых $n = 1$ и 2 , и противопоставить их прочим операциям рассматриваемого типа.

Пусть молекулы A и B в структуре, относящейся к классу толана, преобразуются друг в друга операцией $3q$, т. е. поворотом на 120° со сдвигом. Естественно, ось поворота при этом уже не проходит через точку M . Не составляет особого труда вывести формулы, которые позволяют представить операцию $3q$ как инвариантное преобразование всей структуры, осуществляющее ту же подстановку, что и операция $2q(1)$: $X, Y, Z \rightarrow \frac{1}{2} - X, \bar{Y}, \bar{Z}$. Однако в этом случае функцией координат молекулы станет уже не

только сдвиг, но и направление поворота и положение оси Z_q . В качестве геометрического образа элемента сверхсимметрии мы получим не дуюсь, а бесконечное множество, включающее в себя две системы параллельных между собой осей $Z_q^{(\omega)}$ и $Z_q^{(-\omega)}$. Совершенно аналогичная картина возникает при любых (целых или нецелых) значениях n , кроме $n=1$ и 2.

Это дает основание считать, что операции n_q с $n \neq 1$ или 2 тривиальны и согласно данному определению, вообще говоря, не являются сверхсимметрическими. Встречаются, однако, и такие ситуации, когда преобразования, для которых $n \neq 1$ или 2, нужно отнести к числу операций сверхсимметрии.

Рассмотрим операцию, которая возникает в структуре толана или каком-либо из его аналогов как результат умножения операции 2_q на один из винтовых поворотов 2_1 федоровской группы (или операции m_p на отражение со скольжением c). Эта операция представляет собой n_q , где $n=360^\circ/\varphi$ и $\varphi=180^\circ+2\omega$. Для всех преобразуемых ею молекул ось поворота перпендикулярна плоскости (100) и сдвиг $\delta = \frac{c}{4} \sin \beta$ остается постоянным, но положение оси и значение угла φ ($180^\circ-2\omega$ или $180^\circ+2\omega$) зависит от координат молекулы. Следовательно, даже величина n приобретает два значения для одного инвариантного преобразования. Но эти операции необходимо включить в число сверхсимметрических, поскольку без их участия не удастся построить группу сверхсимметрии. В группе толана содержатся, кроме того, сходные с операциями n_q , но в отличие от них действующие, как повороты с инверсией, операции, обозначаемые \bar{n}_s (индекс s показывает, что операция не является обычным симметрическим преобразованием), которые возникают при умножении 2_q на c или m_p на 2_1 . Важно обратить внимание на то, что все оси, входящие в полиось $\{n_q\}$ или $\{\bar{n}_s\}$, всегда имеют специальную ориентацию (в рассмотренном примере они перпендикулярны плоскости (100)).

Чтобы внести ясность, подразделим закрытые операции типа n_q и \bar{n}_s с $n \neq 1$ и 2 на 1) порожденные, присутствие которых является результатом умножения операций 2_q или m_p на соответствующие операции f федоровской группы, 2) порождающие, присутствие которых не обусловлено наличием операций 2_q или m_p . Вторые заведомо будут наблюдаться во всякой полисистемной структуре, где нет операций с $n=1$ или 2. Напротив, первые реализуются лишь при выполнении определенных условий, налагаемых на относительную ориентацию независимых по федоровской группе молекул (эти условия наиболее ярко проявляются в существовании осей 2_q и плоскостей m_p); их нетривиальность проявляется в специальной ориентации.

Таким образом, в перечень закрытых операций сверхсимметрии имеет смысл включить только порожденные операции с $n \neq 1$ и 2, которые мы будем обозначать символами n_q^* и \bar{n}_s^* . В практическом отношении эти операции, как правило, не имеют особого значения, поскольку расположение молекул в подобных случаях до-

статочно полно характеризуется порождающими операциями 2_q и m_p .

Остановимся еще на операциях 1_q и $\bar{1}_s$, называемых *квази-трансляцией* и *квазиинверсией*. Здесь прежде всего нужно отметить, что в моноклинной и ортогональной сингониях эти операции могут существовать лишь вместе с операциями 2_q или m_p , а следовательно, они всегда выступают в роли порожденных и обычно не являются предметом специального внимания. На первый план эти операции выходят только в триклинной сингонии, где они в некоторых случаях становятся порождающими. Так, в классах $P1$, $Z=2(1,1)$ и $P\bar{1}$, $Z=4(1,1)$ симметрически независимые молекулы могут оказаться коекваториальными, т. е. связанными операцией 1_q ; при этом во втором из названных классов благодаря наличию центра инверсии появится и квазиинверсия $\bar{1}_s$ (о геометрических образах, соответствующих этим операциям сказано ниже).

Итак, в качестве закрытых операций сверхсимметрии (и соответствующих им элементов сверхсимметрии) мы выделяем 1_q , $\bar{1}_s$, 2_q , m_p , n_q^* , \bar{n}_s^* . Важным аргументом в пользу именно такого перечня являются статистические данные, которые показывают, что, во-первых, в огромном большинстве полисистемных структур наблюдаются перечисленные операции, во-вторых, в структурах, где они отсутствуют, никакие значения n , в том числе и целые, не являются предпочтительными.

Теперь перейдем к открытым операциям и элементам сверхсимметрии. Рассмотрим действие исходной операции $m_p(1)$ на молекулу A в структуре толана (см. рис. 7.3.1). Для выполнения этой операции нужно отразить молекулу в проходящей через точку M плоскости m_p , нормаль к которой совпадает с осью $2_q^{(\omega)}$, и осуществить параллельный плоскости сдвиг $\delta = \frac{a}{2} \sqrt{1 - \cos^2 \omega \cos^2 \beta}$.

В результате молекула A весьма точно преобразуется в молекулу B . Но если мы повторим эту процедуру, не меняя направления сдвига, т. е. подействуем точно так же на молекулу B , то последняя даже приблизительно не совместится с какой-либо иной молекулой структуры. Это и есть характерное свойство закрытых операций сверхсимметрии.

Однако в некоторых других структурах, относящихся к классу $P2_1/c$, $Z=4(\bar{1}, \bar{1})$ (см. рис. 7.1.1, ε), например, в структуре циклогексаоксиизовалерила $C_{30}H_{48}O_{12}$, в пределах цепочки молекул, центры которых расположены на оси X , действует плоскость скользящего отражения a' , вполне аналогичная обычной плоскости a . Эта плоскость a' проходит через ось X и наклонена под углом $\omega = 21^\circ$ к плоскости XZ . Структура в целом представляет собой совокупность таких цепочек, в каждой из которых имеется плоскость $a'_{(\omega)}$ (в цепочках, состоящих из молекул I) или плоскость $a'_{(-\omega)}$ (в цепочках, состоящих из молекул II). Ни одна из этих плоскостей в классическом понимании симметрии не действует на молекулы соседних цепочек, но нетрудно видеть, что и здесь возможно ин-

вариантное преобразование всей структуры с помощью операции типа $m_p(2)$. Однако в этом случае операция $m_p(2)$ имеет важную особенность: плоскости $m_p^{(+)}$ (или $m_p^{(-)}$) для всех молекул с одинаковыми координатами Y и Z сливаются. Согласно данному выше определению такая операция является открытой; обозначение a' , которое мы будем для нее использовать, подчеркивает это обстоятельство. Соответствующий открытый элемент сверхсимметрии — полиплоскость $\{a'\}$, но в отличие от полиплоскости $\{m_p\}$ число входящих в нее плоскостей равно числу цепочек, а не числу молекул¹.

Открытые элементы сверхсимметрии менее характерны для полисистемных структур, чем закрытые. И все же достаточно часто встречаются открытая ось второго порядка, обозначаемая $2_1'$, и открытая плоскость g' . Гораздо реже удается наблюдать открытые оси сверхсимметрии с $n > 2$. Так, в кристаллическом n -оксиацетофеноне (рис. 7.3.2), который относится к структурному классу $P2_12_12_1$, $Z=8(1,1)$, молекулы за счет системы водородных связей объединяются в спиральные цепи, параллельные оси Y . Такая цепь содержит открытую ось сверхсимметрии $4_1'$ и в то же время федоровскую ось 2_1 .

Завершая обзор операций сверхсимметрии, нужно упомянуть еще о возможности существования в полисистемных структурах конечных молекулярных ассоциатов, имеющих собственную симметрию \bar{n} , где $n \geq 3$. Конкретные примеры такого рода пока неизвестны. Но если бы они встретились, то это означало бы, согласно принятым определениям, наличие сверхсимметрических операций, которые следовало бы обозначить как $\bar{3}'$, $\bar{4}'$, $\bar{5}'$... или $\bar{3}_s$, $\bar{4}_s$, $\bar{5}_s$ Двойственность возможных обозначений соответствует двойст-

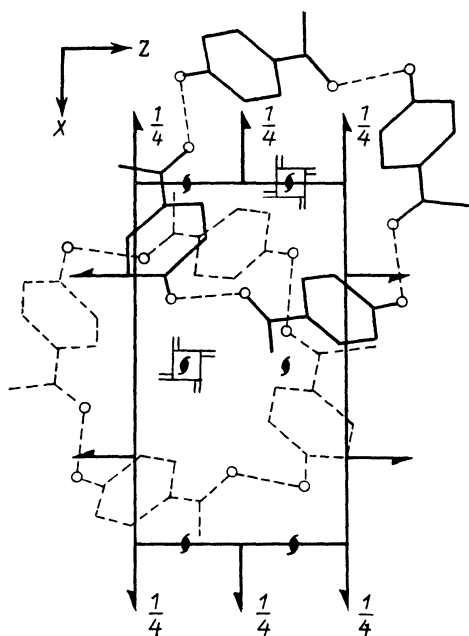


Рис. 7.3.2. Кристаллическая структура n -оксиацетофенона. Молекулы, входящие в одну спираль, нарисованы единообразно. Водородные связи показаны штриховыми линиями. Для упрощения чертежа атомы водорода не изображены

¹ В общем случае открытая плоскость сверхсимметрии обозначается g' . Для указания направления сдвига это обозначение заменяется на a' , b' , c' или n' по аналогии с обычными плоскостями скользящего отражения.

венному характеру этих операций: подобно открытым операциям они действуют вполне единообразно на некоторое подмножество молекул, однако это подмножество конечно (поэтому такие операции можно назвать *замкнутыми*); с другой стороны, обнаруживается определенная аналогия с операцией $\bar{1}_s$. Впрочем, детальный анализ этого вопроса вряд ли имеет смысл до обнаружения конкретных объектов, обладающих сверхсимметрией такого рода.

Многообразие сверхсимметрических операций (и соответственно элементов сверхсимметрии) представлено в табл. 14. В этой

Таблица 14

Перечень сверхсимметрических операций

	Порядок оси	Операции (элементы) сверхсимметрии				
		закрытые		открытые		замкнутые
		n	\bar{n}	n	\bar{n}	
Порождающие	1	1_q	$\bar{1}_s$	$\{1'_1\}$	—	$(\bar{1}_s)$
	2	2_q	m_p	$2'_1$	g'	—
	3	—	—	$3'_1$	—	$\bar{3}_s$
	4	—	—	$4'_1, 4'_2$	—	$\bar{4}_s$
	...	—	—	...	—	...
Порожденные	любое положительное число	n_q^*	n_s^*	—	—	—

таблице обозначения n и \bar{n} показывают тип операции — поворот (со сдвигом) или поворот с инверсией. Подразумевается, что операция m_p может быть представлена в виде $\bar{2}_s + \delta$ (сдвиг перпендикулярен инверсионной оси, т. е. параллелен плоскости сверхсимметрии). Квадратные скобки показывают, что сверхсимметрия $1'_1$ вырождается в псевдосимметрию.

Если к операциям f пространственной группы F добавить сверхсимметрическую операцию s из числа возможных для данного структурного класса (вместе со всеми степенями этой операции), а также всевозможные произведения sf и fs , получится пространственная группа сверхсимметрии S . Такая группа включает в себя федоровскую группу F в качестве подгруппы, подобно тому как группа F содержит в себе подгруппу трансляций T (решетку).

Группы сверхсимметрии в отличие от универсальных федоровских групп предназначены для описания только молекулярных структур (причем полисистемных). Еще одно существенное различие федоровских групп и групп сверхсимметрии заключается в следующем. Федоровские пространственные группы, как и группы цветной симметрии, априори описывают «пустое» пространство,

которое затем заполняется геометрическими фигурами или материальными частицами (в случае цветных групп наделенными некоторыми дополнительными свойствами), причем число этих фигур или частиц, а также способ их размещения по орбитам никак не ограничены. Напротив, группа сверхсимметрии всегда соотносена с вполне определенным структурным классом. Это значит, что она заведомо относится к полисистемной структуре, для которой число молекул в ячейке и перечень занятых орбит заранее заданы. Напомним, что пока мы рассматриваем сверхсимметрию на уровне Γ -модели, в которой каждая молекула выглядит как совокупность точечных атомов. В конце раздела мы отметим важные особенности, возникающие при анализе r , ρ -модели, где атомные ядра погружены в непрерывное распределение электронной плотности.

Переходя к принципам перечисления групп сверхсимметрии, следует прежде всего констатировать, что общее число таких групп бесконечно, поскольку бесконечно число в принципе возможных структурных классов. Однако, как уже было сказано, фактически в молекулярных кристаллах реализуется лишь около 200 структурных классов, причем большая часть из них — это редкие и аномальные классы. Кроме того, в пределах каждого класса можно, приняв некоторые правила, вывести вполне определенное, конечное и притом сравнительно небольшое число групп сверхсимметрии.

Индивидуальность группы сверхсимметрии определяется: 1) структурным классом, 2) полным набором элементов сверхсимметрии (с учетом различия между открытыми и закрытыми элементами), 3) расположением элементов сверхсимметрии относительно решетки. Однако фактически для полной характеристики группы достаточно задать в рассматриваемом структурном классе вид и расположение одного элемента сверхсимметрии, соответствующего исходной порождающей операции (при этом важно, однако, рационально и стандартным способом выбрать последнюю из полного набора сверхсимметрических операций, входящих в группу). Таким образом, задача перечисления групп сверхсимметрии для данного структурного класса сводится к перебору различных элементов сверхсимметрии, которые могут выступать в роли исходных, и к перечислению различных вариантов их расположения. В соответствии с этим символ группы содержит обозначение структурного класса, обозначение типа исходного элемента сверхсимметрии и указание его ориентации, которая может быть специальной или произвольной (в последнем случае характеристика ориентации опускается). В некоторых случаях, например в классе толана, в символе группы сверхсимметрии необходимо также указать характерную точку, через которую проходит этот элемент сверхсимметрии.

Рассмотрим более детально вопрос об ориентации элементов сверхсимметрии, причем ограничимся низшей категорией, к которой относится подавляющее большинство молекулярных кристаллов.

Выше мы пользовались понятиями особого направления и особой плоскости. Напомним, что особым направлением называется направление оси симметрии (поворотной, инверсионной или винтовой) с $n \geq 2$, а особой плоскостью — плоскость, перпендикулярная особому направлению (в частности, плоскость симметричности). Вдоль особого направления всегда проходит узловой ряд, а особая плоскость всегда совпадает с узловой сеткой; такой ряд и такую сетку также можно называть особыми. Теперь введем, кроме того, понятия «особенных» узловых рядов и сеток.

Особенными называются узловые ряды, параллельные особым плоскостям, и узловые сетки, параллельные особым направлениям.

Ориентация элемента сверхсимметрии считается специальной, если он расположен параллельно или перпендикулярно к особенному узловому ряду или особенной узловой сетке. В моноклинной сингонии в качестве специальной рассматривается ориентация, параллельная или перпендикулярная по отношению к рядам $[010]$ и $[h0l]$ и сеткам (010) и $(h0l)$, а в ортогональной сингонии — по отношению к рядам $[100]$, $[010]$, $[001]$, $[hk0]$, $[h0l]$, $[0kl]$ и сеткам (100) , (010) , (001) , $(hk0)$, $(h0l)$, $(0kl)$.

В триклинных кристаллах особенные ряды и сетки отсутствуют. На первый взгляд это могло бы означать, что в триклинных структурах все возможные ориентации элементов сверхсимметрии следует считать равноценными. Однако расчеты энергии межмолекулярного взаимодействия показывают, что в молекулярных кристаллах, как правило, выделяются цепи и слои, в которых молекулы связаны между собой существенно прочнее, чем молекулы соседних цепей и слоев. Естественно, такие цепи могут проходить только вдоль узловых рядов, а слои — только параллельно узловым сеткам¹. Это обстоятельство приводит к необходимости учитывать частные положения элементов сверхсимметрии (параллельность и перпендикулярность узловым рядам и сеткам) и в триклинных кристаллах.

Разумеется, во всех случаях физический смысл имеет выделение только рядов и сеток с достаточно малыми индексами h , k , l . При анализе ориентации элементов сверхсимметрии в конкретных кристаллических структурах обычно выделяются ряды и сетки, для которых $|h|$, $|k|$, $|l| \leq 4$.

Говоря об ориентации элемента сверхсимметрии, мы подразумевали ориентацию лишь одной оси или плоскости. Но выше было показано, что элемент сверхсимметрии включает в себя, как правило, две или несколько осей или плоскостей, причем в различных ориентациях. Здесь, однако, нет противоречия, поскольку отдельные оси или плоскости, входящие в сложный элемент сверхсимметрии, имеют эквивалентную ориентацию по отношению к

¹ Заметим, что в моноклинных и ортогональных кристаллах, а также в кристаллах высшей и средней категории такие цепи и слои всегда параллельны особым рядам и сеткам, что и дает основание не рассматривать в качестве специальных ряды и сетки общего вида.

решетке. Так, в моноклинной сингонии, если ось $2_q^{(\omega)}$ параллельна сетке ($h0l$), то этой сетке параллельна и ось $2_q^{(-\omega)}$.

Во избежание повторения под разными обозначениями фактически одинаковых групп сверхсимметрии следует иметь в виду возможную эквивалентность особенных узловых рядов и сеток.

В структурных классах, где молекулы занимают общие системы позиций, эквивалентность особенных узловых рядов и сеток определяется только федоровской группой. При этом, если федоровская группа не содержит плоскостей скользящего отражения, эквивалентны особенные узловые ряды, параллельные топологически эквивалентным особым плоскостям, и особенные узловые сетки, параллельные топологически эквивалентным особым направлениям¹.

При наличии плоскостей скользящего отражения следует различать ряды, вдоль которых происходит скольжение (первый тип), и ряды, вдоль которых скольжения нет (второй тип). Так, в случае плоскости c , перпендикулярной оси Y (см., например, группу $P2_1/c$, рис. 7.1.1, б—г), рядами первого типа являются ряды $[h0l]$ с четным h и нечетным l . В моноклинной сингонии вдоль любого из этих рядов можно направить координатную ось Z . Специфика ортогональной сингонии заключается в том, что здесь выбор осей координат однозначен и среди рядов первого типа выделяются особые ряды (координатные оси), которые нужно рассматривать отдельно. Соответственно узловые сетки, перпендикулярные плоскости скользящего отражения, тоже можно подразделить на два типа (в ортогональной сингонии нужно при этом выделить координатные плоскости). Символы рядов и сеток первого типа записываются со штрихом ($[hk0]'$, $(hk0)'$ и т. п.), а символы рядов и сеток второго типа — с двумя штрихами. Ряды и сетки, относящиеся к одному типу, эквивалентны при условии выполнения сформулированного выше общего критерия.

В классах, где молекулы занимают позиции на осях 2 или в центрах инверсии, неэквивалентность рядов может быть обусловлена особенностями расположения симметрически независимых молекул. Так, в классе толана неэквивалентны ряды $[100]$ и $[101]$ (а также сетки (001) и (101)).

При перечислении групп, содержащих открытые элементы сверхсимметрии $2_1'$ и g' , в соответствии со сформулированными

¹ «Топологическую эквивалентность», о которой идет речь, точнее было бы назвать эквивалентностью по нормализатору. Нормализатором называется группа N , которая описывает симметрию рисунка, изображающего расположение элементов симметрии в какой-либо группе симметрии G , причем если группа G содержит решетку, то ее репер берется таким, чтобы симметрия N была максимальной; для пространственных групп (кроме гексагональной сингонии) принимается кубическая форма ячейки. Так, нормализатором группы $Pm\bar{3}m$ (см. рис 5.4.1, д) является группа $Pm\bar{3}m$, а нормализатором группы $Pn\bar{3}m$ (см. рис 5.5.1) — группа $P4/m\bar{3}m$. В группе $Pm\bar{3}m$ эквивалентными по нормализатору оказываются все три особых направления и все три особые плоскости. В группе $Pn\bar{3}m$ эквивалентны особые направления, совпадающие с осями X и Y , а также особые плоскости XZ и YZ .

выше принципами учитываются только те случаи, когда вектор сдвига, входящего в открытую сверхсимметрическую операцию, параллелен особенному направлению. Очевидно, что оси $2_1'$ и плоскости g' должны быть параллельны узловым рядам, так как результатом двукратного выполнения соответствующих операций должна быть трансляция.

При выводе нефедоровских пространственных групп важно также иметь в виду, что при некоторых частных положениях элементов сверхсимметрии последняя иногда вырождается в псевдосимметрию.

Таблица 15

Группы сверхсимметрии для структурных классов триклинной сингонии

$P\bar{1}, Z = 2(1,1)$ (класс оппозитола)		$P\bar{1}, Z = 4(1,1)$ (класс β -метилянтарной кислоты)	$P\bar{1}, Z = 2(\bar{1}, \bar{1})$ (класс тетрацена)
1. Ол $2_q \parallel [hkl]$	8. Ол $m_p \parallel [hkl]$	15. МК (β) $2_q \parallel [hkl]$	24. ТЦ $2_q \parallel [010]$
2. Ол $2_q \parallel (hkl)$	9. Ол $m_p \parallel (hkl)$	16. МК (β) $2_q \parallel (hkl)$	25. ТЦ $2_q \parallel (100)$
3. Ол $2_q \perp [hkl]$	10. Ол $m_p \perp [hkl]$	17. МК (β) $2_q \perp [hkl]$	26. ТЦ $2_q \parallel (010)$
4. Ол $2_q \perp (hkl)$	11. Ол $m_p \perp (hkl)$	18. МК (β) $2_q \perp (hkl)$	27. ТЦ $2_q \perp [010]$
5. Ол 2_q	12. Ол m_p	19. МК (β) 2_q	28. ТЦ $2_q \perp (100)$
6. Ол $2_1' \parallel [hkl]$	13. Ол $g' \parallel [hkl]$	20. МК (β) $2_1' \parallel [hkl]$	29. ТЦ 2_q
7. Ол 1_q	14. Ол $g' \parallel (hkl)$	21. МК (β) $g' \parallel [hkl]$	30. ТЦ $2_1' \parallel [100]$
		22. МК (β) $g' \parallel (hkl)$	31. ТЦ $a' \parallel [100]$
		23. МК (β) 1_q	32. ТЦ $a' \parallel (010)$

В табл. 15 представлены группы сверхсимметрии, выведенные для трех структурных классов триклинной сингонии. Для сокращения символа группы здесь используются условные обозначения структурных классов: класс оппозитола (бромированный оксисеквитерпен состава $C_{15}H_{25}OBr$) обозначается Ол, класс β -модификации метилянтарной кислоты — МК (β), класс тетрацена — ТЦ. Вообще говоря, в триклинной сингонии всякий узловой ряд и всякую узловую сетку можно считать координатными. Поэтому в обозначениях групп, относящихся к классам оппозитола и β -метилянтарной кислоты, использованы символы рядов и сеток общего вида. В классе тетрацена (рис. 7.3.3) расположение молекул в частных позициях позволяет зафиксировать определенную стандартную установку, и символы рядов и сеток в обозначениях групп приобретают частный вид.

В структурах, относящихся к классу оппозитола, могут присутствовать элементы сверхсимметрии только одного вида, при этом все имеющиеся оси 2_q и плоскости m_p располагаются в одинаковой ориентации. Если же в структуре присутствует квазитрансляция 1_q , то возникает бесчисленное множество аналогичных операций, для которых векторы сдвига имеют самые разнообразные направления.

Следовательно, нет смысла рассматривать какие-либо специальные ориентации квазитрансляций.

В centrosимметричных классах оси 2_q присутствуют одновременно с плоскостями m_p , а квазитрансляции 1_q — с квазицентрами $\bar{1}_s$. Хотя относительная ориентация осей 2_q и плоскостей m_p жестко зафиксирована ($2_q \perp m_p$), для получения полного перечня групп нужно рассматривать оба эти элемента сверхсимметрии, поскольку один из них (или оба) может оказаться открытым.

В классе тетрацена благодаря частному характеру занятых молекулами орбит возникают два качественно различных типа узловых рядов и сеток: 1) ряды и сетки, в которые попадают молекулы, относящиеся к различным орбитам (в частности молекулы I-000 и I'-000); 2) ряды и сетки, в которых располагаются только симметрически связанные молекулы. Если принять в качестве стандарта установку, при которой центры молекул I-000 и I'-000 лежат на оси X, то путем соответствующего выбора осей координат ряды и сетки первого типа могут быть преобразованы в [100] и (010), а ряды и сетки второго типа — в [010] и (100). В этом классе некоторые варианты ориентации допустимы только для открытых элементов сверхсимметрии. Так, ось сверхсимметрии, параллельная ряду [100], может быть только осью $2'_1$, а плоскости m_p , параллельные этому ряду или сетке (010), обязательно будут открытыми плоскостями a' .

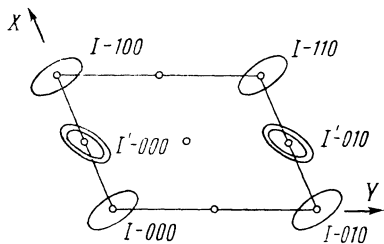


Рис. 7.3.3. Расположение молекул в структурном классе тетрацена $P\bar{1}$, $Z=2(\bar{1}, \bar{1})$

В ходе вывода важно исключить комбинации, приводящие к псевдосимметрии. Например, появление квазицентра $\bar{1}_s$ в классе оппозитола дает группу псевдосимметрии $[P\bar{1}]$, а в классе тетрацена порождает псевдокласс $[P\bar{1}, Z=1(\bar{1})]$. В итоге, как видно из табл. 15, три рассмотренных класса дают 32 группы сверхсимметрии. В 23 группах, относящихся к двум первым классам, расположение элементов сверхсимметрии не фиксировано (фиксированной может быть только их ориентация); в 9 группах последнего класса элементы сверхсимметрии обязательно проходят через точку с координатами $1/4, 0, 0$.

В качестве примера моноклинные группы сверхсимметрии приведем нефедоровские пространственные группы для класса толана:

- | | |
|-----------------------------|-------------------------------|
| 1. $Tn2_q \parallel (100)M$ | 7. $Tn2_q \parallel (010)$ |
| 2. $Tn2_q \parallel (100)N$ | 8. $Tn2_q \parallel \{001\}M$ |
| 3. $Tn2_q \parallel (001)M$ | 9. $Tn2_q \parallel [001]N$ |
| 4. $Tn2_q \parallel (001)N$ | 10. $Tn2_q \perp [100]N$ |
| 5. $Tn2_q \parallel (101)M$ | 11. $Tn2_q \parallel [101]M$ |
| 6. $Tn2_q \parallel (101)N$ | 12. $Tn2_q \perp [001]M$ |

13. $Tn2_q \perp [001]N$
14. $Tn2_q \perp [101]M$
15. $Tn2_q \perp [101]N$
16. $Tn2_qM$
17. $Tn2_qN$

18. $Tn2_1' \parallel [100]M$
19. $Tn2_1' \parallel [101]N$
20. $Tna' \parallel (001)N$
21. $Tna' \parallel [100]M$

Пользуясь этим примером, отметим, что краткий символ группы сверхсимметрии не дает, разумеется, полной информации о сверхсимметрических соотношениях, наблюдающихся в каждом конкретном случае. Так, в группе 11 наряду с осью 2_q , параллельной ряду $[101]$ и проходящей через точку M , имеется аналогичная ось, перпендикулярная этому ряду и проходящая через точку N ; здесь же присутствуют открытая плоскость сверхсимметрии, параллельная сетке (101) , которую, однако, мы специально не выделяем, так как сдвиг в этом случае происходит не по особому направлению. Но здесь есть аналогия с символами федоровских групп, в которых также не находят отражения порожденные элементы симметрии.

При наличии у молекул каких-либо элементов симметрии (кроме центра инверсии) и при их специальной ориентации относительно элементов симметрии кристаллической структуры возникают усложненные группы сверхсимметрии, которые представляют собой суперпозицию двух или нескольких обычных нефедоровских пространственных групп.

При наклонном расположении элементов сверхсимметрии обнаружить их в кристаллической структуре часто бывает отнюдь нелегко. Для корректного анализа сверхсимметрии и точной характеристики сверхсимметрических операций проводятся расчеты на ЭВМ по специальным программам, которые включают в себя количественное интегральное сравнение геометрии симметрически независимых молекул. Поиск сверхсимметрии осуществляется лишь при условии, что независимые молекулы практически равны или близки по своей геометрии (так чаще всего и бывает) или же имеют крупные равные фрагменты — эти фрагменты обычно и оказываются связанными сверхсимметрическими операциями.

Мы уже отмечали, что в каждой конкретной кристаллической структуре, модель которой представляет собой результат рентгеноструктурного исследования, сверхсимметрическая операция выполняется приближенно, с определенной точностью. Расчет на ЭВМ позволяет найти погрешность операции для каждого атома. Чтобы охарактеризовать точность сверхсимметрической операции для молекулы в целом, указывают среднюю и максимальную погрешность ($\Delta_{ср}$ и $\Delta_{макс}$). Если оказывается, что положение и (или) ориентация элемента сверхсимметрии близки к специальным, то проводится предусмотренная в программе идеализация параметров, характеризующих соответствующую операцию. Специальное расположение элемента сверхсимметрии считается установленным при условии, что значения погрешностей $\Delta_{ср}$ и $\Delta_{макс}$ возрастают при этом незначительно. Обычно величины $\Delta_{ср}$ и $\Delta_{макс}$ заключены

в пределах 0,05—0,1 Å и 0,1—0,2 Å соответственно. Они существенно превышают вероятные погрешности рентгеноструктурного анализа, и вместе с тем они по крайней мере на порядок меньше кратчайших межатомных расстояний.

Принципиально иной подход к анализу сверхсимметрии потребуется при переходе от дискретной r -модели к r , ρ -модели, где наряду со средними во времени положениями ядер задано непрерывное распределение электронной плотности. Поскольку в отличие от обычного симметрического преобразования операция сверхсимметрии действует по-разному на различные молекулы, для ее реализации необходимо отнести каждую точку кристаллического пространства к определенной молекуле. Эту задачу можно решать двумя способами.

Первый из них состоит в том, что действие сверхсимметрических операций ограничивается областью определения, состоящей из дискретных доменов. Каждый такой домен охватывает целую молекулу вместе с отнесенной к ней частью распределения электронной плотности, причем домены не перекрываются и не соприкасаются (в противном случае для точек, принадлежащих сразу двум доменам, отсутствует однозначность действия сверхсимметрической операции). Таким образом, возникает картина «расслоенного» кристаллического пространства.

Второй способ заключается в том, что суммарное распределение ρ рассматривается как суперпозиция бесконечных распределений ρ_n отдельных молекул (здесь n — индекс молекулы). Чтобы реализовать такой подход, значение ρ в каждой точке пространства нужно разложить на составляющие ρ_n и именно эти составляющие подвергать действию сверхсимметрических операций.

Как уже было сказано во введении, достоверные экспериментальные данные о деталях распределения электронной плотности в последнее время стали доступными для рентгеноструктурного анализа, но для полисистемных молекулярных кристаллов они пока отсутствуют. В самое ближайшее время следует ждать их появления (хотя бы для молекул с небольшим числом атомов), что позволит изучить сверхсимметрию r , ρ -модели на конкретном материале.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Теория групп и ее приложения

- Любарский Г. Я. Теория групп и ее применение в физике. М., ГИТТЛ, 1957.
Курош А. Г. Теория групп. М., Наука, 1967.
Курош А. Г. Курс высшей алгебры. М., Наука, 1968
Хохштрассер Р. Молекулярные аспекты симметрии. М., Мир, 1968.
Болотин А. Б., Степанов Н. Ф. Теория групп и ее применение в квантовой механике молекул. М., Изд-во Моск. ун-та, 1973
Пуле А., Матье Ж.-П. Колебательные спектры и симметрия кристаллов. М., Мир, 1973
Шубников А. В. Симметрия и антисимметрия конечных фигур. М., Изд-во АН СССР, 1951.
Шубников А. В., Копчик В. А. Симметрия в науке и искусстве. М., Наука, 1972.
Эллиот Дж., Добер П. Симметрия в физике (в 2-х т.). М., Мир, 1983.
Фларри Р. Группы симметрии. Теория и химические приложения. М., Мир, 1983.

Кристаллография

- Белов Н. В. Структурная кристаллография. М., Изд-во АН СССР, 1951.
Васильев Д. М. Физическая кристаллография. М., Металлургия, 1981.
Загальская Ю. Г., Литвинская Г. П. Геометрическая кристаллография. М., Изд-во Моск. ун-та, 1973.
Загальская Ю. Г., Литвинская Г. П. Геометрическая микрокристаллография. М., Изд-во Моск. ун-та, 1976
Попов Г. М., Шафрановский И. И. Кристаллография. М., Высшая школа, 1972.
Костов И. Кристаллография. М., Мир, 1965.
Шаскольская М. П. Кристаллография. М., Высшая школа, 1976.
Вайнштейн Б. К. Современная кристаллография. Т. 1. Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии. М., Наука, 1979.
Уиттекер Э. Кристаллография. М., Мир, 1983.
Галиулин Р. В. Кристаллографическая геометрия. М., 1985.

Кристаллофизика

- Най Дж. Физические свойства кристаллов. М., ИЛ, 1960.
Сиротин Ю. И., Шаскольская М. П. Основы кристаллофизики. М., Наука, 1975.
Желудев И. С. Симметрия и ее приложения. М., Атомиздат, 1976.
Шувалов Л. А. и др. Современная кристаллография. Т. 4. Физические свойства кристаллов. М., Наука, 1981.

Кристаллохимия

- Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М., Наука, 1971.
Пенкаля Т. Очерки кристаллохимии. Л., Химия, 1974.
Вайнштейн Б. К., Фридкин В. М., Инденбом В. Л. Современная кристаллография. Т. 2. Структура кристаллов. М., Наука, 1979.

Научно-популярная литература

- Джаффе Г., Орчин М. Симметрия в химии. М., Мир, 1967.
Зоркий П. М. Архитектура кристаллов. М., Наука, 1968
Богданов Р. В. От молекулы к кристаллу. Л., Химия, 1972.
Дмитриев И. С. Симметрия в мире молекул. Л., Химия, 1976.
Шаскольская М. П. Кристаллы. М., Наука, 1979.
Шаскольская М. П. Очерки о свойствах кристаллов. М., Наука, 1978.
Компанеев А. С. Симметрия в микро- и макромире. М., Наука, 1978
Узоры симметрии. Сб. под редакцией М. Сенешаль, Дж. Флека. М., Мир, 1980.

ОГЛАВЛЕНИЕ

От автора	3
Введение (модель кристаллической структуры, задачи кристаллохимии и ее место в системе химических наук)	8
Глава 1. ТОЧЕЧНЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ (геометрический аспект)	20
1.1. Закрытые элементы симметрии и их изображение	20
1.2. Теоремы о комбинациях закрытых элементов симметрии	27
1.3. Семейства точечных групп низшей и средней категории	28
1.4. Семейства точечных групп высшей категории	37
1.5. Зеркально-поворотные оси и символика Шенфлиса	42
1.6. Орбиты, изогоны, изоэдры	45
1.7. Типы изоэдров	50
1.8. Единичные и полярные направления. Полярность и хиральность молекул	61
Глава 2. ТОЧЕЧНЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ (алгебраический аспект)	65
2.1. Симметрические преобразования и группы симметрии	65
2.2. Закрытые операции симметрии	66
2.3. Умножение закрытых симметрических операций	70
2.4. Начала математической теории групп. Элементы симметрии как циклические группы	74
2.5. Изоморфизм и соподчинение точечных групп	78
2.6. Классы сопряженных элементов точечных групп	81
2.7. Основы теории представлений и характеров	84
2.8. Характеры неприводимых представлений точечных групп	90
Глава 3. ГРУППЫ ТРАНСЛЯЦИИ	99
3.1. Трансляции, решетка и параллелепипеды повторяемости	99
3.2. Симметрия решетки	104
3.3. Кристаллографические системы координат	106
3.4. Типы решеток (типы Бравэ)	113
3.5. Решетка и структура. Число формульных единиц в ячейке	121
3.6. Кристаллографические точечные группы. Сингонии	126
3.7. Индексы узлов, узловых рядов, узловых сеток	129
3.8. Кристаллографические изоэдры и их символы	132
Глава 4. ЗАВИСИМОСТЬ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ ОТ ТОЧЕЧНОЙ СИММЕТРИИ	137
4.1. Тензоры физических свойств кристаллов	137
4.2. Пиро- и пьезоэффект	144
4.3. Двупреломление, оптическая активность и энантиоморфизм кристаллов	148
Глава 5. ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ	154
5.1. Открытые элементы симметрии и их изображение	154
5.2. Сочетания элементов симметрии с трансляциями	157

5.3. Сочетания открытых элементов симметрии между собой и с закрытыми элементами симметрии	165
5.4. Определение и примеры пространственных групп	170
5.5. Системы эквивалентных позиций (орбиты) в пространственных группах. Интернациональные таблицы	17
5.6. Открытые операции симметрии и теоретико-групповая трактовка открытых элементов симметрии Пути вывода пространственных групп	182
Глава 6. РАСШИРЕНИЕ И УГЛУБЛЕНИЕ ПОНЯТИЯ СИММЕТРИИ	194
6.1. Группы симметрии объектов различной размерности. Плоские группы. Симметрия цепей и слоев	194
6.2. Аксиомы дискретности и покрытия. Кристаллографическая геометрия	195
6.3. Антисимметрия, цветная симметрия и другие обобщения симметрии	198
Глава 7. СИММЕТРИЯ И СВЕРХСИММЕТРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ	202
7.1. Структурные классы и хиральные типы. Рациональные обозначения молекул	202
7.2. Распределение молекулярных кристаллов по структурным классам и метод симметрии потенциальных функций	206
7.3. Сверхсимметрия (нефедоровские пространственные группы)	213
Рекомендуемая литература	230

Петр Маркович Зоркий

**СИММЕТРИЯ МОЛЕКУЛ
И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР**

Зав. редакцией *Н. М. Глазкова* Редактор *О. В. Апентьева* Мл. редактор
И. В. Бабаева Переплет художника *О. Н. Гребенюка* Художественный редактор
Е. М. Демина Технический редактор *К. С. Чистякова*. Корректоры
Л. А. Айдарбекова, С. Ф. Будаева

ИБ № 2268

Сдано в набор 18.06.85 Подписано в печать 25.12.85. Л-104586 Формат
60×90/16. Бумага тип. № 1 Гарнитура литературная Высокая печать
Усл печ л 14,5 Уч.-изд. л 15,34 Тираж 1600 экз Заказ 132 Цена 2 р 60 к
Изд № 3301

Ордена «Знак Почета» издательство Московского университета.
103009, Москва, ул Герцена, 5/7

Типография ордена «Знак Почета» изд-ва МГУ
119899, Москва, Ленинские горы