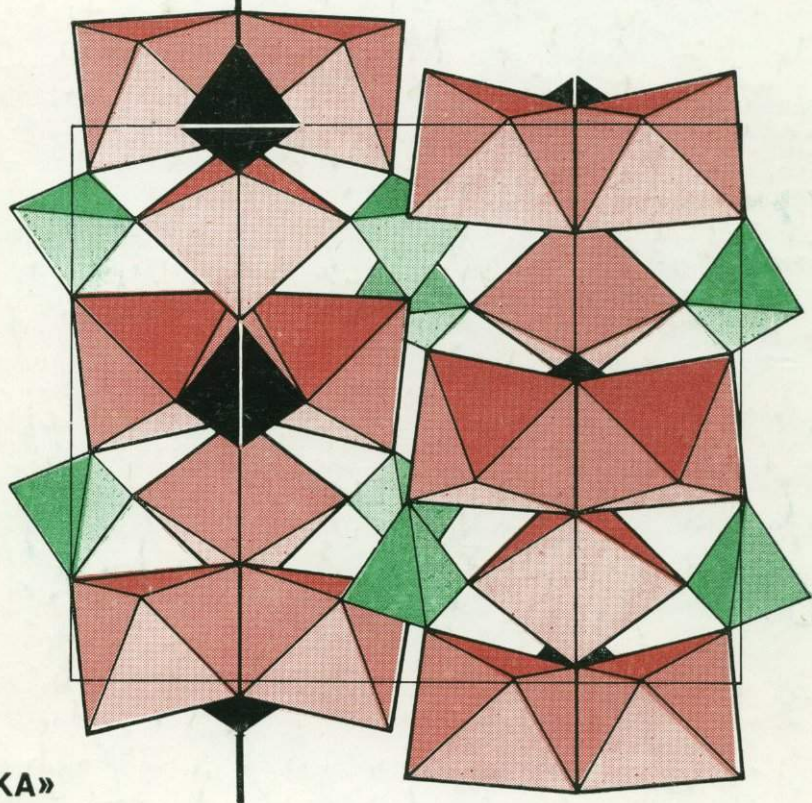
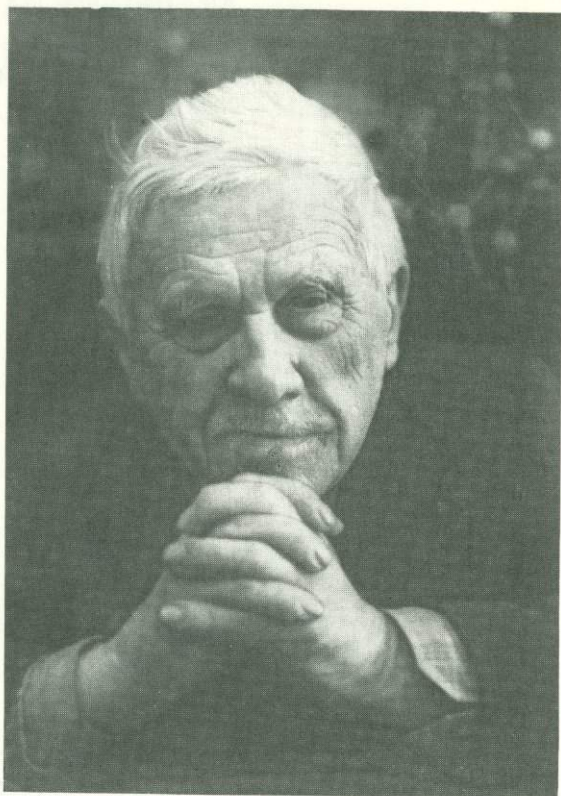


Н.В.Белов

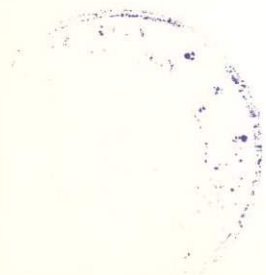
ОЧЕРКИ
по структурной
КРИСТАЛЛО-
ГРАФИИ
и федоровским
группам
симметрии



«НАУКА»



H. O. Brown



Н.В.Белов

ОЧЕРКИ по структурной КРИСТАЛЛО- ГРАФИИ и федоровским группам симметрии

Составители

И.М. РУМАНОВА, Г.А. ГЕГУЗИНА,
Е.М. ДОЛИВО-ДОБРОВОЛЬСКАЯ

Ответственный редактор

доктор физико-математических наук
Е.Г. ФЕСЕНКО

«НАУКА»



6694

Белов Н.В. Очерки по структурной кристаллографии и федоровским группам симметрии. М.: Наука, 1986.

В монографии изложены основы структурной кристаллографии и учение о федоровских (пространственных) группах симметрии, составляющие фундамент современной физики твердого тела, кристаллохимии, материаловедения. Ее автор — академик Н.В.Белов — крупнейший кристаллограф, основатель советской кристаллоструктурной школы, работы которого сыграли исключительную роль в развитии этой области науки. Первый раздел включает основные теоремы решеточной кристаллографии, принципы взаимодействия элементов симметрии, обратную решетку и ее связь с дифракцией рентгеновских лучей, решетки Браве. Во втором разделе дан оригинальный вывод федоровских групп и на основании обширных исследований автора детально развивается учение о них.

Книга предназначена для научных работников, преподавателей вузов, аспирантов, работающих в области кристаллографии, структурного анализа, физики твердого тела, кристаллохимии, минералогии.

Рецензенты

доктор физико-математических наук
Р.В.Галиулин,

доктор геолого-минералогических наук
В.А.Франк-Каменецкий,

кандидаты физико-математических наук
С.М.Зайцев, В.С.Филиппев

ПРЕДИСЛОВИЕ

Академик Николай Васильевич Белов — крупнейший кристаллограф, основоположник и создатель самой большой в мире школы исследователей атомной структуры кристаллов, выдающийся ученый и педагог, наделенный замечательным писательским даром. В его огромном наследии более 1500 работ, среди них знаменитая "синяя книга" — "Структура ионных кристаллов и металлических фаз", удостоенная премии им. Е.С.Федорова в 1947 г., и "Очерки по структурной минералогии", удостоенные Ленинской премии в 1974 г.

Переиздаваемые в настоящей книге работы по структурной кристаллографии и пространственным (федоровским) группам симметрии занимают среди его трудов особое место. Они сыграли исключительную роль в становлении и развитии науки о кристаллах: по ним познавали кристаллографические азы и премудрости не только многочисленные ученики Николая Васильевича (среди них более 150 докторов и кандидатов наук), но и несколько поколений кристаллографов, кристаллохимиков и структурщиков — учеников его учеников. Эти работы, написанные с высоким профессионализмом и литературным своеобразием, до сих пор остаются лучшим в мировой литературе изложением структурной кристаллографии и учения о федоровских группах. Н.В.Белов не только творчески развивал научные направления Федорова, Вульфа, Шубникова, но и создал новые методы кристаллоструктурных исследований и применял их для решения обширного круга практических задач. Он внес большой вклад в преподавание кристаллографии: многие годы Николай Васильевич руководил кафедрами кристаллографии Горьковского и Московского университетов и вел подготовку аспирантов и соискателей в лаборатории структурного анализа Института кристаллографии АН СССР, которую он возглавлял в течение 45 лет до конца своей жизни.

Книга состоит из двух частей. В первую часть включена ставшая классической "Структурная кристаллография" и замечательная работа, посвященная доказательству основной теоремы решеточной кристаллографии. Во второй части представлены работы по федоровским группам симметрии. Возглавляют ее две крупные публикации — "Семьдесят пять лет учения о пространственных группах симметрии" и знаменитый "Классный метод вывода пространственных групп симметрии", далее следуют статьи, в которых детально развивается учение о федоровских группах. В конце книги даны рефераты большинства прочих статей, также посвященных решению кристаллографических и групповых проблем. В заключение приведен полный список трудов Н.В.Белова по тематике монографии.

Работы, составляющие книгу, получили признание во всем мире и делают честь нашей отечественной науке. Они не нуждаются в какой-либо переработке, лишь некоторые устаревшие обозначения, например символы гексагональных пространственных групп, приведены в соответствие с общепринятыми теперь интернациональными. Небольшое количество примечаний редактора в отличие от многочисленных примечаний автора выделены особо.

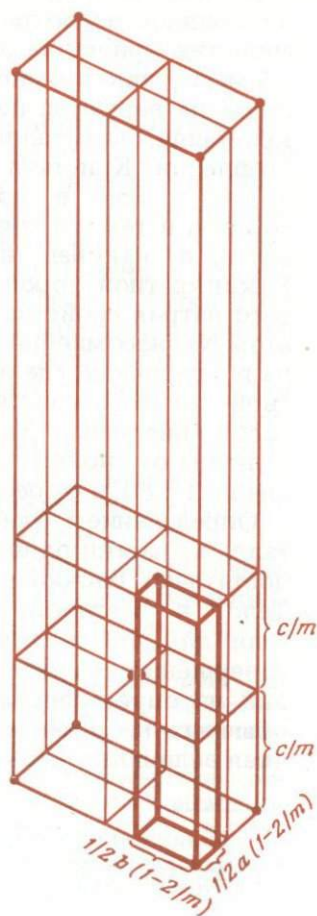
Составители монографии — ученики и последователи Н.В.Белова — не только бережно отнеслись к его слову и стремились сохранить акценты, но и назвали книгу "Очерки...", подчеркнув этим излюбленную Н.В.Беловым форму и как бы продолжив начатый им ряд: "Очерки по структурной минералогии" и "Очерки по теоретической минералогии".

15 декабря 1986 г. исполняется 95 лет со дня рождения академика Н.В.Белова, Героя Социалистического Труда, лауреата Ленинской и Государственной премий, награжденного Золотой медалью им. М.В.Ломоносова, четырьмя орденами Ленина, орденами Октябрьской Революции и Трудового Красного Знамени, бессменного председателя Национального комитета советских кристаллографов, бывшего президентом Международного союза кристаллографов, почетного члена ряда иностранных академий и научных обществ. Выпуск этой книги — скромная дань благодарных учеников его памяти.

Е.Г.Фесенко

Часть 1

СТРУКТУРНАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ



КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ —
РЕШЕТЧАТОЕ СОСТОЯНИЕ

Классическое определение кристалла гласит, что это есть однородное анизотропное тело. Однородное означает, что свойства кристалла одинаковы во всех его точках. С того времени, как атомистическое — из дискретных частиц — строение вещества перестало быть гипотезой, определение кристалла, кристаллического вещества нуждается в исправлении. Кристалл не может иметь одинаковых свойств в тех точках, в которых расположены атомы одного сорта, и в тех его точках, где расположены атомы другого сорта, и, наконец, в тех точках, где атомов нет вовсе. В конкретной хорошо всем известной структуре хлористого натрия свойства кристалла в той точке, где находится атом Na, несомненно отличны от свойств того же кристалла в тех точках, где расположены атомы Cl, и точно так же свойства этого кристалла в точке, разделяющей ближайшее расстояние между Na и Cl в отношении 1 : 3, совершенно отличны от свойств точки, делящей это расстояние в отношении 1 : 80, и от бесчисленного множества других точек.

Определим, учитывая дискретное строение кристалла из частиц одного или разных сортов и в то же время достаточно близким к классическому, будет следующее. Тело, в частности кристалл, называется однородным, если для любой точки, взятой внутри, найдется точка, совершенно аналогичная по свойствам и отстоящая от первой на определенное конечное, но не большее 50 Å для обычных неорганических веществ расстояние a . Метрическая величина $a < 50$ Å определяется экспериментально¹.

¹ Математики кладут в основу изучения (с их точки зрения) кристаллического вещества три постулата:

1. Не все точки кристаллического пространства одинаковы.

Из этого простого определения вытекает сразу большое число важных для познания природы кристалла выводов. Исходим из какой-либо определенной точки внутри кристалла, почему-либо нас заинтересовавшей, — это может быть центр атома Na, или центр атома Cl, либо середина ближайшего между ними расстояния, либо треть его — вообще любая точка внутри кристалла. Удобно, конечно, если мы ее как-нибудь ориентируем, например, в случае NaCl в отношении ближайших Na и Cl. Обозначаем (рис. 1) эту точку 00 . Согласно определению, существует постоянное по величине и направлению кратчайшее расстояние a , на котором находится точка, совершенно идентичная исходной. Обозначаем эту точку 10 ;

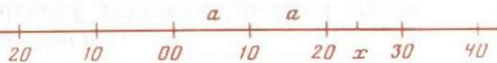


Рис. 1. Узловая прямая

пусть она отстоит от исходной вправо на этом расстоянии a . Так как точка 10 идентична точке 00 , то если от последней вправо на расстоянии a находится точка идентичная, то и от точки 10 вправо на том же расстоянии a должна найтись еще одна идентичная точка 20 . От точки 20 по тем же причинам вправо на расстоянии a должна найтись идентичная точка 30 и т. д. Начав с точки 10 и зная, что слева от нее на расстоянии a находится идентичная точка 00 , мы, очевидно, тотчас придем к существованию от точки 00 влево на расстоянии a точки $\bar{1}0$, далее точки $\bar{2}0$ и т. д. Ряд оказывается бесконечным, во всяком случае, он тянется от одного конца кристалла до другого. Если в кристалле найдется еще одна или несколько аналогичных точек, то каждая из них является членом такого же параллельного ряда, с тем же параметром a .

В кристаллическом веществе все точки, аналогичные заинтересовавшей нас, располагаются бесконечными параллельными рядами (во всяком случае, от одного конца

2. Кристаллическое вещество однородно, т.е. существует шар достаточно большого радиуса R , такой, что, где бы его ни поместить, внутри него всегда найдется хотя бы одна точка, гомологичная любой наперед заданной точке ("шар однородности").

3. Кристаллическое вещество дискретно, т.е. существует по крайней мере одна такая его точка, что вокруг нее можно описать шар определенного радиуса r , внутри которого не будет точек, ей гомологичных (кроме нее самой, конечно) ("шар дискретности") [2].

Примеч. ред.: Определение кристаллического вещества еще раз обсуждалось Делоне с соавторами [3].

монокристалла до другого) со взаимным расстоянием, равным кратчайшему возможному или, как говорят, кратчайшей трансляции (переносу) a . Никаких других идентичных точек в этом ряде (и в каждом параллельном), кроме располагающихся в только что рассмотренных узлах 10, 20, 30 и т.д., быть не может. Если бы такая точка x нашлась, то она, очевидно, оказалась бы к какой-либо точке ряда ближе, чем на a , что невозможно, так как за a уже взято кратчайшее возможное между идентичными точками расстояние. Идентичные точки, связанные друг с другом трансляциями и тянущиеся бесконечными рядами, назовем узлами.

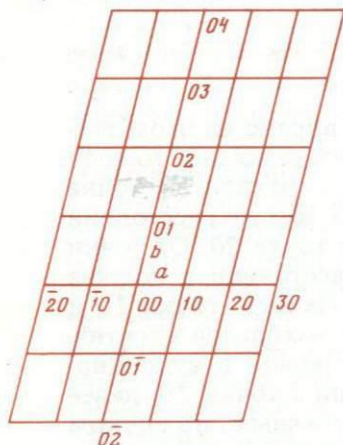


Рис. 2. Узловая сетка

Обращаемся к идентичным точкам, не охваченным первым выделенным нами рядом. Ищем ближайшую (вне рассмотренного ряда) идентичную к исходной точке 00 (рис. 2). Ее расстояние может быть только либо a , либо больше, вообще говоря, некоторое $b \geq a$. Нетрудно показать, что острый угол γ между a и b не может быть меньше 60° . В самом деле, при угле $\gamma < 60^\circ$ в треугольнике 00-10-01 (через 01 обозначим ближайшую точку к 00 вне рассмотренного ряда) на рис. 3 сторона, лежащая против этого угла, обязательно будет меньше либо a , либо b , которые уже приняты нами за наименьшие расстояния точек от 00. Но если существует расстояние меньше a (или b) от точки 10, то, по определению однородности, оно существует и для точки 00 (см. пунктир на рис. 3), что противоречит допущению. Итак, $b \geq a$ и угол $\gamma \geq 60^\circ$. Угол 60° , очевидно, отвечает случаю $b = a$, когда треугольник 00-10-01 превращается в равносторонний. Чем больше отношение двух наименьших трансляций, тем больше и наименьший возможный угол γ . Легко видеть (см. рис. 3), что этот минимальный угол

$\gamma = \arccos \frac{a}{2b}$. При $b = 2a$ угол $\gamma \approx 75^\circ$, при $b = 4a$ угол $\gamma \approx 83^\circ$. При очень больших отношениях $b : a$ угол γ все более и более приближается к прямому.

Итак, мы установили вторую по величине трансляцию, неколлинеарную² с a , и имеем точку 01 . Далее повторяется аналогичное рассуждение. Так как узел 01 ничем не должен отличаться от узла 00 и так как от узла 00 вниз на расстоянии b находится узел, то и от узла 01 вниз на том же (по величине и направлению) расстоянии b тоже должен находиться узел, который мы обозначим 02 . Аналогичным рассуждением приходим к узлам 03 , 04 и т.д., а также к узлам $0\bar{1}$, $0\bar{2}$ и т.д. Трансляция b связывает узлы бесконечного ряда, проходящего через узел 00 . Так как узел 01 идентичен узлу 00 , то и через узлы 01 , 02 и т.д. должны проходить бесконечные ряды, параллельные первому, нами построенному ряду и с той же трансляцией a . В плоскости двух трансляций a и b оказывается целая сетка узлов с петлями — параллелограммами, построенными на трансляциях a и b .

Узлов, лежащих в той же плоскости, но не охваченных вершинами построенной сетки, быть не может. Любой такой дополнительный (неохваченный) узел должен попасть в одну из петель, и легко видеть, что его расстояние до ближайшей вершины обязательно будет короче одной из сторон элементарного параллелограмма, которые уже приняты нами за наименьшие.

Допустим, что такой узел D (рис. 4) существует. В общем случае он должен оказаться внутри одного из двух треугольников, на которые разбивается элементарный параллелограмм $OACB$ диагональю OC . Две "новые" трансляции OD и DC образуют выпуклую ломаную $OD + DC$, которая опирается на отрезок OC и находится

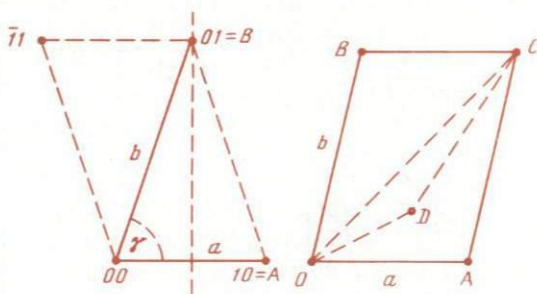


Рис. 3. К доказательству невозможности угла $< 60^\circ$ в основном параллелограмме

Рис. 4. К доказательству пустоты основного параллелограмма

² Это означает, что b может быть больше $2a$, больше любого числа a , но остается наименьшей из всех трансляций, не параллельных ряду с параметром a .

внутри другой выпуклой ломаной, опирающейся на тот же отрезок OC , а именно ломаной $OA + AC = a + b$. Поэтому $OD + DC$ меньше $a + b$, и, следовательно, хотя бы одна из новых трансляций меньше a или b , что противоречит исходному допущению.

На какую-либо диагональ дополнительный узел D попасть не может, ибо максимально возможное для него отстояние от узла — полудиагональ — всегда меньше одной из сторон элементарного параллелограмма: $d < a + b$; $d < 2b$; $d/2 < b^3$.

Обращаемся к еще одному узлу — 001 , не лежащему в построенной нами (исходя из точки 00 на двух самых

коротких трансляциях) сетке, т. е. некомпланарному этой сетке, и тогда ближайшему к точке 00 (рис. 5). Его расстояние c , таким образом, будет третьим по величине, если только исходить из условия некомпланарности (но оно, вообще говоря, может оказаться большим третьего, четвертого и выше расстояний в рассмотренной сетке), в меньшем числе случаев равно второму и еще менее часто третье расстояние будет одинаковым с первым и со вторым. В этих особых случаях $a \leq b = c$ и $a =$

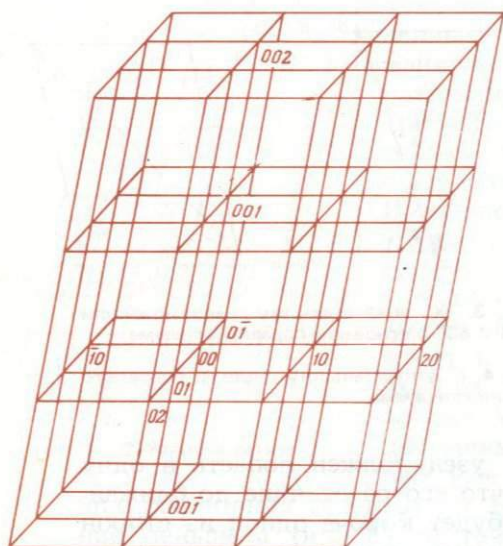


Рис. 5. Узловая решетка

$= b = c$ углы между парами трансляций могут быть по 60° . Во всех остальных случаях углы больше 60° .

Рассуждения, аналогичные прежним, приведут нас сначала к новому бесконечному ряду через точку 00

³ Доказательство Браве. На каждой стороне основного остроугольного (ср. рис. 3) треугольника OAB как на диаметре описываем по полуокружности вне треугольника OAB . Внутри никакой из этих полуокружностей не может быть (острые углы) узла, а следовательно, узлов нет ни внутри треугольника OAB , ни внутри параллелограмма, половиной которого является OAB .

с трансляцией s , далее к таким же бесконечным сеткам через точки 001 , 002 и т.д., какие проходят через точку 000 , причем все эти новые сетки параллельны первоначально рассмотренной, и одновременно мы придем к бесконечным рядам с трансляцией s через каждый из узлов первой построенной нами сетки из начального узла 00 (см. рис. 5).

Эти параллельные сетки и бесконечные ряды, параллельные третьей трансляции s , совместно образуют трехмерную решетку, охватывающую все пространство, — во всяком случае, все "кристаллическое пространство", от одного края кристалла до противоположного (при размерах кристалла — линейных — около $1/2$ см и трансляции $\sim 10 \text{ \AA}$ это дает около 5 млн узлов в ряду). Если считать (к чему имеются опытные данные), что размеры монокристаллических блоков кристалла около 10^{-4} см, то это все же для ряда дает 1000 узлов. Петли этой решетки, ее элементарные ячейки — параллелепипеды, и в общем случае косоугольные.

Если исходные трансляции были взяты наименьшими некомпланарными, то точек, идентичных первой, но не охваченных вершинами построенной трехмерной решетки, существовать не может. Действительно, всякий такой неохваченный добавочный узел должен попасть в какой-либо параллелепипед, либо на его грань, либо на ребро. Повторив этот узел трансляциями, мы найдем аналогичный добавочный узел внутри начальной ячейки или на ее гранях (ребрах). На ребрах и гранях он невозможен в силу ранее доказанных двух теорем. Если добавочный узел оказывается внутри элементарного параллелепипеда в не-

которой точке E с координатами $\frac{q}{m}, \frac{r}{n}, \frac{s}{p}$, где m , n и p — целые числа, и если m — наименьшее из них, то, повторив трансляцию OE m раз в ее собственном направлении, мы, очевидно, выйдем на уровень некоторой сетки, параллельной плоскости uz , в точку, лежащую где-то внутри элементарного параллелограмма, а такой узел невозможен по ранее доказанному.

С наибольшим затруднением мы встречаемся, когда координаты дополнительного (не охваченного вершинами построенной решетки) узла выражаются в долях координатных трансляций тремя несократимыми рациональными

дробями $\frac{q}{m}$, $\frac{r}{m}$ и $\frac{s}{m}$ с одинаковыми знаменателями. В этом случае m -кратное повторение трансляции из начала координат в дополнительный узел приводит нас в один из узлов первоначальной решетки, и тем самым не создается никаких противоречий в связи с дополнительным узлом. Всегда, однако, можно, повторив указанную трансляцию, исходя из начала, некоторое конечное число раз x , добиться того, чтобы первая координата была вида $y + \frac{1}{m}$, где y — целое число. В самом деле, уравнение $\frac{xq}{m} = y + \frac{1}{m}$ приводится к $qx - my = 1$. Из простейшей теории неопределенных уравнений хорошо известно, что при взаимно простых q и m (несократимая дробь $\frac{q}{m}$) последнее уравнение всегда имеет решение в целых и положительных числах. Точно так же всегда имеют решения в целых и положительных числах: уравнение $qx - my = 2$, получающееся из условия $\frac{xq}{m} = y + \frac{2}{m}$, далее уравнение $qx - my = 3$ — из условия $\frac{xq}{m} = y + \frac{3}{m}$ и т.д. Таким образом, всегда найдется ячейка, в которой дополнительный узел будет лежать в плоскости, параллельной плоскости bc элементарного параллелепипеда, и на расстоянии от начала, равном $\frac{1a}{m}$, если это расстояние отсчитывать вдоль оси a , и аналогично найдется ячейка с дополнительным узлом на уровне $\frac{2a}{m}$ и т.д. Перенеся эти узлы по принципу трансляций в начальную ячейку, получим в ней дополнительные узлы в плоскостях с расстояниями $\frac{1a}{m}$, $\frac{2a}{m}$ и т.д. от начала. Вторые и третьи координаты этих узлов будут обязательно дробями (в долях b и c) с теми же знаменателями m . Конечно, узлы на уровнях $\frac{na}{m}$ могут быть получены и из узла $\frac{1a}{m}$ простым повто-

рением той новой трансляции, которая соединяет начало параллелепипеда с новым узлом на уровне $\frac{1a}{m}$.

Существование в основной ячейке одного дополнительного узла с рациональными координатами $\frac{q}{m}, \frac{r}{m}, \frac{s}{m}$, таким образом, влечет за собой существование еще $m - 1$ узлов. Но для доказательства пустоты параллелепипеда, построенного на трех кратчайших некопланарных трансляциях (на трех последовательных минимумах — по математической терминологии), достаточно допустить только существование узла $\frac{q'}{m}, \frac{r'}{m}, \frac{1}{m}$. Будем считать, что c — наибольшая (во всяком случае, не меньшая) из трех трансляций a, b, c .

Пусть m — нечетное ≥ 3 . Основной параллелепипед плоскостями, параллельными боковым граням и проходящими через центр, мы можем разделить на четыре параллелепипеда, равные между собой. Узел $\frac{q'}{m}, \frac{r'}{m}, \frac{1}{m}$ должен оказаться в одном из четырех малых параллелепипедов; более того, он должен быть на верхней грани еще меньшего параллелепипеда с ребрами $\frac{a}{2}\left(1 - \frac{1}{m}\right)$, $\frac{b}{2}\left(1 - \frac{1}{m}\right)$, $\frac{c}{m}$ (рис. 6). Наименее благоприятное положение

дополнительного (не охваченного вершинами решетки) узла будет, если он попадет в вершину маленького параллелепипеда, диагонально противоположную той вершине исходного параллелепипеда, в которой расположен основной узел. Координаты дополнительного узла относительно этой вершины будут равны ребрам, т.е. $\frac{a}{2}\left(1 - \frac{1}{m}\right)$,

$\frac{b}{2}\left(1 - \frac{1}{m}\right)$, $\frac{c}{m}$ (см. рис. 6).

Так как диагональ параллелепипеда меньше суммы трех его неравных ребер, то для отстояния дополнительного узла от сохранившейся вершины большого паралле-

лепипеда, равного d , имеем

$$d < \frac{a}{2} \left(1 - \frac{1}{m}\right) + \frac{b}{2} \left(1 - \frac{1}{m}\right) + \frac{c}{m}.$$

Заменяя параметры a и b на бóльшие (не меньшие) c , имеем

$$d < \frac{c}{2} \left(1 - \frac{1}{m}\right) + \frac{c}{2} \left(1 - \frac{1}{m}\right) + \frac{c}{m}$$

или $d < c$,

что и требовалось доказать. Отстояние дополнительного

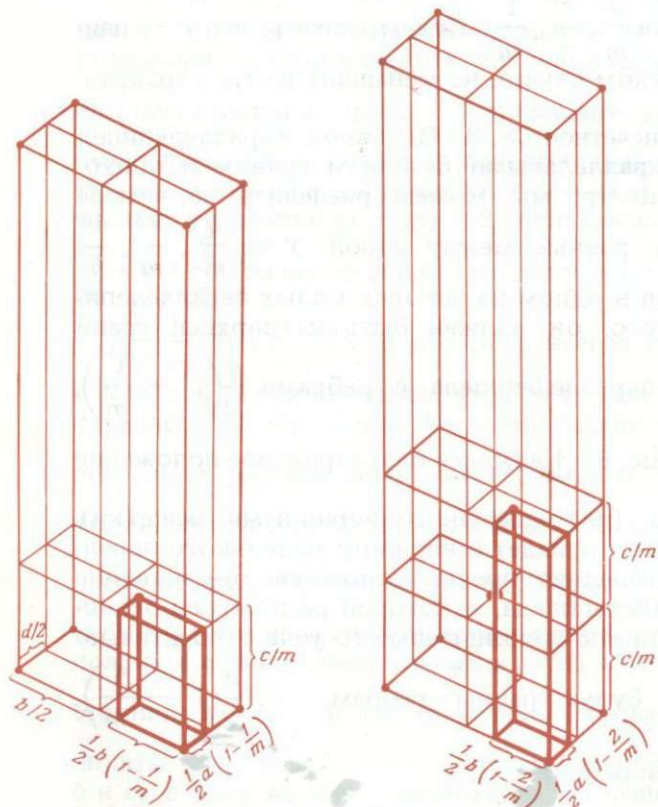


Рис. 6. К доказательству пустоты основного параллелепипеда решетки. 1-й случай

Рис. 7. К доказательству пустоты основного параллелепипеда кристаллической решетки. 2-й случай

узла от ранее фиксированных узлов решетки оказывается меньшим, чем одна из трех ранее выбранных наименьших трансляций.

При $m = 2$ дополнительный (неохваченный) узел попадает в центр основного параллелепипеда, и приведенное доказательство отпадает. Расстояние этого дополнительного узла до начала, равное полудиagonали, определяется из $d^2 = a^2 + b^2 + c^2 + 2bc \cos \alpha + 2ca \cos \beta + 2ab \cos \gamma$.

Если параллелепипед тупоугольный, то все три члена с косинусами отрицательны и, следовательно, $d^2 < a^2 + b^2 + c^2$; $d^2 < 3c^2$, а полудиagonаль $\frac{1}{2}d < \frac{1}{2}c\sqrt{3}$; $\frac{1}{2}d < 0,867c$. Это же неравенство сохраняется и для прямоугольного параллелепипеда, когда три последние слагаемые равны нулю.

В остроугольном параллелепипеде⁴ его большая полудиagonаль может стать длиннее, чем любое ребро. Так, при $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 60^\circ$ (выше показано, что 60° есть наименьший возможный плоский угол в основном параллелепипеде решетки) $d^2 = 3c^2 + 3c^2 = 6c^2$; $d = c\sqrt{6}$;

$$\frac{1}{2}d = \frac{1}{2}c\sqrt{6} = 1,22c.$$

Однако одна из четырех полудиagonалей любого остроугольного параллелепипеда всегда оказывается меньшей одного из ребер. В самом деле, если векторное выражение большей диагонали $\mathbf{d} = \mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}$, то меньшие диагонали соответственно будут $\mathbf{d}' = -\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}$, $\mathbf{d}'' = \mathbf{a} - \mathbf{b} + \mathbf{c}$; $\mathbf{d}''' = \mathbf{a} + \mathbf{b} - \mathbf{c}$. Числовое значение этих векторов определяется из $(d')^2 = a^2 + b^2 + c^2 + 2bc \cos \alpha - 2ca \cos \beta - 2ab \cos \gamma$ и двух аналогичных выражений, в которых положительными будут в одном второй член с косинусом и в другом — третий при равенстве абсолютных величин соответствующих слагаемых в каждой из трех сумм. Один из трех последних членов обязательно должен оказаться наименьшим или не большим, чем другие два,

⁴ Как известно, всякий косоугольный параллелепипед либо тупоугольный, либо остроугольный. В первом случае у двух его трехгранных углов все плоские углы тупые, во втором случае у двух из его трехгранных углов все плоские углы острые. Параллелепипед не может быть одновременно тупым и острым.

а тогда для соответствующей диагонали $d^2 < a^2 + b^2 + c^2$;
 $d^2 < 3c^2$; $\frac{1}{2}d < \frac{1}{2}c\sqrt{3} = 0,886c$, и теорема доказана.

Доказательство сохраняет силу и при одном или двух прямых плоских углах.

Если m — число четное, большее 2, то наиболее благоприятное положение добавочного узла на уровне $\frac{1}{m}$ будет на средней линии, параллельной оси c с координатами $\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, \frac{c}{m}$ (1). Обращаемся ко второму дополнительному узлу на уровне $\frac{2}{m}$. И здесь наиболее неблагоприятное положение будет на средней линии с координатами $\frac{a}{2}, \frac{b}{2},$

$\frac{2c}{m}$ (2). Но оба положения (1) и (2) одновременно заняты быть не могут, так как иначе мы имели бы короткую вертикальную трансляцию $\frac{c}{m}$, намного меньшую уже выбранной кратчайшей трансляции c . В наименее благоприятном варианте один из этих узлов отступает от центральной вертикали, параллельной оси c , и имеет координаты $\frac{a}{2}\left(1 - \frac{2}{m}\right), \frac{b}{2}\left(1 - \frac{2}{m}\right), \frac{c}{m}$ в отношении узла в начале одного из четырех малых параллелепипедов (рис. 7).

Снова имеем $d < \frac{a}{2}\left(1 - \frac{2}{m}\right) + \frac{b}{2}\left(1 - \frac{2}{m}\right) + \frac{2c}{m}$; $d < \frac{2c}{2}\left(1 - \frac{2}{m}\right) + \frac{2c}{m}$; $d < c$, и теорема доказана.

Узлы с иррациональными координатами оказываются как угодно близкими к узлам с рациональными координатами, между тем как во всех вышеприведенных неравенствах разности предполагались конечными⁵.

⁵ Доказательство пустоты основного — приведенного — параллелепипеда, по-видимому, при $m \geq 3$ полностью проходит и для ячеек в пространствах с числом измерений, превышающим 3. Доказательство этого, однако, не проходит при $m = 2$, ибо уже для 4-мерного

Другое доказательство пустоты основного параллелепипеда принципиально интересно тем, что вводит представление об областях Вороного, или о федоровских параллелоэдрах.

Сначала приводим соответствующее доказательство для двух измерений, — для основного параллелограмма плоской сетки. В этом случае теорема пустоты утверждает, что если от начального узла 00 построим ряд с кратчайшей трансляцией a , то вторая по величине трансляция $b \geq a$, будучи отложена от узла 00 , заканчивается в узле, лежащем в б л и ж а й ш е м ряде, параллельном первоначально построенному. Очевидно, что тем самым обеспечена пуста основного параллелограмма.

Делим пополам отрезки $OA = 00 - 10$ и $OA' = 00 - \bar{1}0$ и из середины отрезков проводим перпендикуляры к линии ряда. Эти перпендикуляры выделяют в плоскости бесконечную полосу, являющуюся областью всех точек, которые ближе (не дальше) к узлу 00 , чем к какому-либо другому узлу ряда. Далее, никакой узел вне первого построенного нами ряда не может попасть внутрь окружности радиуса a , описанной из узла 00 как из центра (рис. 8).

Где бы ни проходил ближайший ряд, параллельный начальному, наибольшее возможное расстояние узла

$B = 01$ от начального будет $\sqrt{d^2 + \frac{a^2}{4}}$, где d есть кратчай-

шее расстояние между линией этого ближайшего ряда и исходным рядом. Расстояние же до самого близкого возможного узла 01 из второго по дальности ряда есть $2d$.

Минимальное возможное d будет $a \sin 60^\circ = \frac{a\sqrt{3}}{2}$, когда

максимальное расстояние до узла в ближайшем ряде, очевидно, будет a . Так как $2d$ равно $a\sqrt{3}$, то тем самым

куба половина диагонали $\frac{1}{2}d = \frac{1}{2}\sqrt{4a^2} = a$, а в 5-мерной решетке

$\frac{1}{2}d = \frac{1}{2}a\sqrt{5} = 1,118a$. Отсюда следует, что непримитивность осевых

ных ячеек в 4-мерном пространстве сводится к центрированию по объему, а при числе измерений, большем 4, — к различным другим возможным центрированиям.



теорема доказана. С увеличением d при постоянном a отношение $2d : \sqrt{d^2 + \frac{a^2}{4}}$ будет возрастать.

Переходим к доказательству пустоты трехмерного основного параллелепипеда, построенного на трех последовательных минимумах. В плоскости двух кратчайших трансляций a и b выделяем область точек, которые более близки к 00 , чем к каким-либо другим узлам плоской сетки (область Вороного).

Узел 00 есть общая вершина шести остроугольных треугольников из узлов (рис. 9). Центры описанных

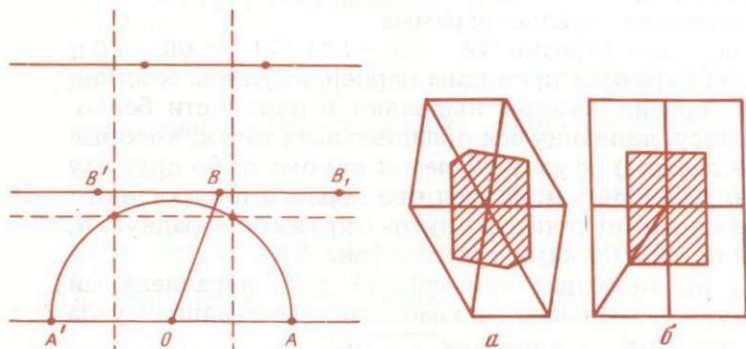


Рис. 8. К доказательству пустоты основного параллелограмма по методу областей Вороного

Рис. 9. Области Вороного для кристаллической сетки
а — общий случай; б — вырожденный случай

вокруг каждого из этих треугольников кругов являются точками, равноотстоящими от трех соответственных узлов. Прямые, соединяющие эти центры, очевидно, состоят из точек, равноотстоящих от двух узлов. Ясно (по способу построения описанного круга), что эти прямые перпендикулярны к трансляциям $00-10$, $00-01$ и $00-11$. Весь шестиугольник будет искомым фигурой, т.е. областью Вороного.

Нельзя искать центры тех шести тупоугольных треугольников, которые также сходятся в узле 00 . Центры этих треугольников лежат вне самих треугольников, и хотя они одинаково отстоят от трех вершин тупоугольного треугольника, но заведомо ближе к четвертой вершине параллелограмма.

Если треугольники прямоугольные, т.е. если элементарный параллелограмм прямоугольный, то описанная окружность проходит не через три узла, а через все четыре узла параллелограмма. Шестиугольник вырождается в прямоугольник. Каждая вершина прямоугольной области Вороного равно отстоит от четырех узлов. Математическая вырожденность этой фигуры сводится к тому, что в ней нет точек, не совпадающих с вершинами и имеющих равное отстояние только от трех точек, но, конечно, точки на сторонах прямоугольника равно отстоят от двух узлов.

Сделав шестиугольник (иногда вырождающийся в прямоугольник) — область Вороного для узла 00 — основанием прямой призмы, мы заключим внутрь этой призмы все точки, которые ближе к узлу 00 , чем к какому-либо другому узлу нашей плоской сетки. Описав около точки 00 шар радиусом, равным b , мы, очевидно, определяем возможность для ближайшего некомпланарного узла попасть в построенную нами призму лишь вне объема шара (рис. 10)⁶.

Если третий узел 001 лежит во второй по дальности сетке от нашей исходной, то наиболее короткое возможное отстояние этого узла от 00 равно $2d$, причем d есть ближайшее расстояние между двумя параллельными сетками. Самое же длинное расстояние до узла 001 в ближайшей сетке равно $\sqrt{d^2 + r^2}$, где r — радиус круга, описанного вокруг любого из шести остроугольных треугольников. Очевидно, что этот же r есть радиус окружности, описанной вокруг шестиугольника — области Вороного. Шесть вершин этой области лежат на одной окружности, что видно из построения вершин области Вороного как центров окружностей, описанных вокруг одинаковых треугольников с общей вершиной в 00 . При $a \leq b$ радиус окружности не может быть больше $b/\sqrt{2}$ и тогда наименьшее $d = \sqrt{b^2 - b^2/2} = b/\sqrt{2}$, а $2d = 2b/\sqrt{2} = 1,4b$. Таково минимальное расстояние узла 00 до ближайшего возможного узла 001 во второй по дальности сетке, тогда как наименьшее расстояние до возможного узла 001 в ближайшей сетке при таком d равно b . Так как постоянная величина $r \leq b/\sqrt{2}$ не превышает минимального значения d , то отношение $2d$ и $\sqrt{d^2 + r^2}$ будет с увеличением d возрастать.

⁶ Рис. 10 заимствован из работы [4].

Итак, условие трех кратчайших некопланарных трансляций делает узел 001 возможным только в сетке, ближайшей к той, в которой лежат два первых последовательных минимума решетки, и тем самым теорема пустоты основного параллелепипеда доказана⁷.

Элементарный параллелепипед с ребрами, равными кратчайшим трансляциям, естественно считать основным параллелепипедом решетки⁸. По свойству не иметь дополнительных узлов ни в какой точке внутри или на поверхности, кроме вершин, такой параллелепипед называется примитивным, или примитивной элементарной ячейкой. Но это свойство примитивности основной параллелепипед разделяет с бесчисленным множеством других параллелепипедов.

Нетрудно видеть, что характеристика примитивного параллелепипеда, как не имеющего дополнительных узлов вне своих вершин, может быть выражена и так, что на объем элементарного параллелепипеда приходится только один узел решетки. В самом деле, узел в вершине принадлежит одновременно восьми параллелепипедам, сходящимся в этой вершине. И следовательно, каждому параллелепипеду этот узел принадлежит на $1/8$. От восьми же вершин мы получаем для на-

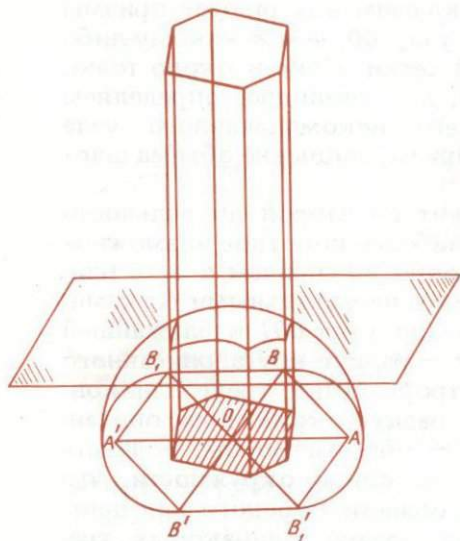


Рис. 10. К доказательству пустоты основного параллелепипеда по методу областей Вороного

⁷ Позже для теоремы примитивности основного параллелепипеда решетки было предложено еще одно короткое (геометрическое) доказательство [5]. (Примеч. ред.)

⁸ Б.Н.Делоне, давший алгоритм приведения к этому параллелепипеду любого другого примитивного, называл его основным приведенным параллелепипедом.

Примеч. ред.: Недавно показано, что в одной решетке может быть несколько (до пяти) метрически различных реперов, построен-

шего параллелепипеда $8 \times 1/8 = 1$ узел. Поэтому примитивными будут и все другие параллелепипеды, построенные хотя и не на кратчайших трансляциях, но имеющие с основным параллелепипедом равный объем. Таких параллелепипедов бесчисленное множество. Будем исходить из первой сетки, нами построенной на с. 8, и за третью трансляцию — третье ребро параллелепипеда — примем расстояние от начала не до точки 001 , а до любой другой точки в той сетке, которая проходит через узел 001 параллельно первоначальной сетке. Очевидно, что объем любого так построенного и, конечно, более косоугольного параллелепипеда все же будет равен объему основного, поскольку все новые параллелепипеды имеют одинаковую высоту с основным, а именно равную кратчайшему расстоянию между первоначальной сеткой через 000 и ей параллельной через 001 .

Но точно так же и в первоначальной сетке с основным параллелограммом, построенным на двух кратчайших трансляциях, можно за основание примитивного параллелепипеда взять параллелограмм, построенный не на кратчайших трансляциях a и b , а на одной трансляции a и короткой диагонали основного параллелограмма, затем на a и на длинной диагонали того же основного параллелограмма. За третью вершину основного параллелограмма можно взять любой узел в ряде, параллельном a и проходящем через точку 01 . Всякий такой параллелограмм имеет площадь, одинаковую с площадью основного параллелограмма, и, следовательно, может быть основанием примитивного параллелепипеда с третьим ребром, равным кратчайшей трансляции c или любой другой трансляции, идущей из 000 в один из узлов сетки, параллельной исходной и проходящей через точку 001 (рис. 11).

Вообще говоря, в качестве ребер элементарного параллелепипеда мы можем выбрать три любые трансляции, выходящие из любой точки, в частности из начала 00 . Получившийся параллелепипед будет примитивным, если он имеет объем, равный объему основного параллелепи-

ных на трех последовательных минимумах [66]. Кроме того, несколько метрически одинаковых, но различно ориентированных реперов могут быть неодинаково связаны с кристаллической структурой, что увеличивает неоднозначность приведения [6].

педа, или, иначе говоря, содержит только один узел. Нетрудно выразить математической формулой условие примитивности параллелепипеда, если известны в новой установке длины осей и углы между ними — путем задания координат концов трех новых осевых векторов, а именно

$$A = \alpha_{11} a + \alpha_{12} b + \alpha_{13} c;$$

$$B = \alpha_{21} a + \alpha_{22} b + \alpha_{23} c;$$

$$C = \alpha_{31} a + \alpha_{32} b + \alpha_{33} c.$$

Объем параллелепипеда, построенного на трех некопланарных векторах, проще всего выражается, если спроекти-

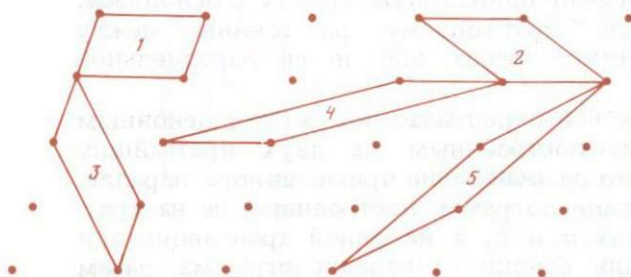


Рис. 11. Различные примитивные (пустые) параллелограммы кристаллической сетки

ровать (чисто формально) три ребра — образующие вектора — на произвольную тройку взаимно перпендикулярных координатных осей. Мы получим выражение объема в виде численного значения определителя:

$$V = \begin{vmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a_y & b_y & c_y \\ a_z & b_z & c_z \end{vmatrix}.$$

Если концы новых единичных векторов заданы матрицей коэффициентов

$$\begin{vmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{vmatrix},$$

то объем новой ячейки будет

$$V' = \begin{vmatrix} \alpha_{11} a_x + \alpha_{12} b_x + \alpha_{13} c_x & \alpha_{21} a_x + \alpha_{22} b_x + \alpha_{23} c_x \\ \alpha_{11} a_y + \alpha_{12} b_y + \alpha_{13} c_y & \alpha_{21} a_y + \alpha_{22} b_y + \alpha_{23} c_y \\ \alpha_{11} a_z + \alpha_{12} b_z + \alpha_{13} c_z & \alpha_{21} a_z + \alpha_{22} b_z + \alpha_{23} c_z \end{vmatrix}$$

$$\begin{vmatrix} \alpha_{31} a_x + \alpha_{32} b_x + \alpha_{33} c_x \\ \alpha_{31} a_y + \alpha_{32} b_y + \alpha_{33} c_y \\ \alpha_{31} a_z + \alpha_{32} b_z + \alpha_{33} c_z \end{vmatrix}.$$

Исходя из правила умножения определителей, нетрудно усмотреть, что

$$V' = \begin{vmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a_y & b_y & c_y \\ a_z & b_z & c_z \end{vmatrix} = V \cdot \begin{vmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{vmatrix}.$$

Коэффициент увеличения объема нового параллелепипеда равен численному значению определителя из коэффициентов матрицы перехода. Если этот определитель равен ± 1 , то новая ячейка является примитивной.

Тройка трансляций-векторов, обладающих тем свойством, что элементарный параллелепипед, на них построенный, остается примитивным, называются взаимно сопряженными или просто сопряженными трансляциями.

Методы рентгеноструктурного анализа весьма легко решают вопрос о примитивности ячейки или о ее центрированности, которая может быть двойной, тройной, четверной.

Гораздо труднее задача нахождения основного параллелепипеда по некоторому установленному примитивному или центрированному. Переход же к основному параллелепипеду существенно необходим для того, чтобы при измерении триклинного или моноклинного малоизвестного кристаллического вещества, к тому же не имеющего богатой морфологии (как это мы имеем для большинства минералов), всякий исследователь мог бы привести свое описание кристалла к одной и той же стандартной форме, к которой придет и другой исследователь того же кристалла, обративший почему-либо внимание на другие ребра кристалла и давший по внешнему виду совершенно отличную установку. За такую стан-

дартную установку естественно принять оси основного параллелепипеда. Задача приведения к основному параллелепипеду от любого иного примитивного оказывается задачей чисто математической, и создание соответствующего весьма простого, хотя и длинного алгоритма приведения есть большое достижение Б.Н. Делоне, к работе которого [2, с. 152—189] мы и отсылаем читателя.

Таким образом, необходимость согласования понятия однородности с дискретной атомной структурой кристалла приводит к представлению о решетке, основная роль которой следующая. Если мы выберем какую-либо заинтересовавшую нас точку в кристалле, любую чисто геометрическую, не обязательно материальную (например, точку, делящую пополам кратчайшее расстояние между двумя выбранными атомами), и приложим к этой точке один из узлов решетки при сохранении параллельности ее самой себе (параллельности трех образующих решетку и экспериментально определяемых трансляций), то в узлах решетки окажутся все точки кристалла, которые идентичны (физически и геометрически) заинтересовавшей нас точке. Прикладывая решетку к другой, почему-либо заинтересовавшей нас точке, получим в узлах решетки все точки, аналогичные второй точке. Приложив решетку (и сохраняя параллельность ее самой себе в предыдущих актах разыскания гомологичных точек) к центру какого-либо атома в кристалле, получим в узлах решетки все остальные такие же атомы (тождественные не только по сорту, но и по геометрическим особенностям своего положения).

Решетка есть не конкретная укладка атомов в неподвижных узлах неподвижного каркаса и точно так же решетка не есть укладка атомов по полкам этого каркаса, но решетка есть состояние вещества. Геометрическое построение — совокупность плоскостей и линий с узлами есть математический образ, с помощью которого мы описываем кристаллическое — решетчатое — состояние вещества. Удобно решетку считать элементом симметрии, который размножает выбранные нами точки совершенно аналогично тому, как мы размножаем точки при помощи поворотной или винтовой оси n -го порядка.

Двумерными аналогами микрокристаллографических мотивов кристаллических структур являются рисунки тканей, обоев, которые также "бесконечны" и простира-

ются от одного конца комнаты до другого. Если взять наиболее пестрый, цветистый рисунок обоев, построить соответствующую сетку и снять с нее кальку, то, прикладывая последнюю (в параллельном положении) к различным деталям рисунка, мы будем последовательно сводить в узлы сетки каждый раз все тождественные фигуры и их части (лепестки, тычинки, прицветия и т.д.). Никаких причин не видно, чтобы во взятом мотиве где-либо фиксировать основные точки для прикрепления к ним узлов сетки. Сетка есть лишь основная внутренняя характеристика обоев (их рисунка), за счет которой многометровый кусок ("бесконечный") может быть отпечатан с небольшой матрицы, с небольшого трафарета с одной-двумя "элементарными ячейками".

Сетка, решетка суть бесконечные элементы симметрии, которые, как все бесконечные элементы геометрии, характеризуются некоторыми метрическими параметрами. Для сеток и решеток такими параметрами являются экспериментально определяемые величины трансляций (и углы между ними). Метод их определения — рентгеновский и близкие к нему электронографический и нейтронографический анализы.

Ни в чем так конкретно не сказывается бестелесность, отсутствие материальности в решетке и обратно, ни в чем так убедительно не проявляется решеточное состояние вещества, как во взаимодействии кристалла с рентгеновскими лучами, с электронными, с нейтронными и со всякими иными мыслимыми лучами, которые имели бы длину волны, соизмеримую с шагами решетки — ее трансляциями.

Нельзя себе представлять отражение этих лучей от решетки как сумму отражений от линейных атомных решеток, как это обычно излагается в курсах рентгеноструктурного анализа. Если вещество находится в состоянии решетки, т.е. если оно просто кристаллическое, то оно обязательно характеризуется трансляцией a в некотором направлении. При малости величины a по сравнению с размерами кристалла отражение последним пучка параллельных лучей возможно не в любом, а в определенном направлении. В самом деле, при произвольном угле падения по отношению к определенному ряду отражения от последовательных членов любого параллельного ряда (безразлично, будут ли эти члены-отражатели целыми атомами,

или их частями, или просто электронной "пылью" между атомами) опаздывают в фазе по сравнению с некоторым начальным на 1α , 2α , 3α и т.д., откуда опоздание n -го отражателя не составит ровно полволны и его отражение погасит отражение того отражателя, с которого мы начали. Отражение $n+1$ -го члена погасит 1-й и т.д. Гасить при этом друг друга будут члены одного и того же ряда независимо от числа рядов и качественного их различия (при одинаковой трансляции).

Отражение будет происходить только в тех направлениях, при которых будут в одной фазе все взаимно складывающиеся отражения от отражателей, связанных между собой трансляцией a .

Если пучок лучей составляет с направлением трансляции угол α_0 , то при длине волны, равной λ , отражение лучей кристаллом возможно (рис. 12) лишь под такими углами α , которые удовлетворяют уравнению Лауэ $a \cos \alpha - a \cos \alpha_0 = h\lambda$, где h — целое число. Это уравнение характеризует не воображаемую одномерную решетку, а кристалл в целом, его решетчатое состояние с трансляцией a .

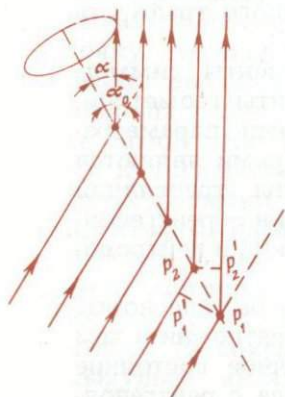


Рис. 12. К выводу уравнений Лауэ

Как это отмечено на рис. 12, существование одной трансляции разрешает отражение вдоль любой образующей

конуса ось которого по направлению совпадает с направлением трансляции a , раствор же конуса равен 2α . Но точно такие же ограничения на возможности отражения накладывает и существование второй трансляции b . А именно, второе уравнение Лауэ $b \cos \beta - b \cos \beta_0 = k\lambda$, где k — независимое от h целое число, тоже разрешает отражение лишь вдоль образующих соответствующих конусов. Обоим вместе уравнениям будут удовлетворять лишь линии пересечения двух конических поверхностей. Дальнейшее сокращение возможностей отражения создается третьей трансляцией c и соответствующим уравнением Лауэ $c \cos \gamma - c \cos \gamma_0 = l\lambda$, четвертой трансляцией d и уравнением $d \cos \delta - d \cos \delta_0 = m\lambda$, а также и множеством других трансляций, существующих в кристалле, для

каждой из которых можно написать новое уравнение Лауэ. Далее, однако, будет доказано, что если уравнения Лауэ выполнены для каких-либо трех некопланарных трансляций, то одновременно они удовлетворены и для любой трансляции в том же кристалле.

Ограничения, накладываемые уравнениями Лауэ, т.е. существованием трансляций, на возможности отражения рентгеновских лучей кристаллом, имеют чисто геометрический характер и поэтому совершенно одинаковы для двух кристаллов, имеющих одинаковую трансляцию a , независимо от состава этих кристаллов. Так, три кубических кристалла: металлический α -марганец, силикат-содалит $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ и комплексная соль $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ — имеют одинаковые кубические элементарные ячейки с ребром $8,90 \text{ \AA}$, и поэтому расположение рефлексов на их рентгенограммах геометрически совершенно одинаковое; несмотря на это, в ячейке α -марганца 58 атомов одного сорта, тогда как в ячейке содалита 46 атомов пяти различных сортов и, наконец, в ячейке комплексной соли 40 атомов трех сортов, не считая 48 атомов водорода. Материальному различию трех кристаллических структур отвечает резкое различие интенсивностей геометрически тождественных рефлексов; у части рефлексов интенсивности равны нулю, т.е. они отсутствуют на одной или двух рентгенограммах, хотя налицо на третьей.

Аналогичный случай геометрического тождества рентгенограмм при совершенно различных интенсивностях мы имеем в трех также кубических структурах: CuJ , MnS_2 , Ag_3AsO_4 . При одинаковом ребре элементарного куба $6,1 \text{ \AA}$ в нем размещается 8 атомов двух сортов первого соединения, 12 атомов двух сортов второго и 16 атомов трех сортов третьего.

УЗЛОВЫЕ ПЛОСКОСТИ

Всякая плоскость, которая проходит через три узла решетки, не лежащие на одной прямой, содержит, очевидно, целую сетку узлов. Такие плоскости будем называть узловыми (а также рациональными по причинам, далее указываемым). Если при описании решетки за координатные оси взять ребра основного (или какого-нибудь примитивного — пустого) параллелепипеда, то любая привлекающая наше внимание узловая плоскость

либо проходит, либо не проходит через начало. Во втором случае (по основному свойству решетки) через начало проходит узловая плоскость, параллельная той, на которую мы обратили внимание, и трансляционно ей идентичная. Если пара узлов этой проходящей через начало плоскости имеет координаты $X_1 = x_1 a$, $Y_1 = y_1 b$, $Z_1 = z_1 c$; $X_2 = x_2 a$, $Y_2 = y_2 b$, $Z_2 = z_2 c$, где $x_1 y_1 z_1$, $x_2 y_2 z_2$ — целые числа, и если уравнение проходящей через начало плоскости имеет вид

$$AX + BY + CZ = 0,$$

очевидно,

$$\begin{cases} Aax_1 + Bby_1 + Ccz_1 = 0 \\ Aax_2 + Bby_2 + Ccz_2 = 0. \end{cases}$$

Из элементов теории линейных уравнений известно, что

$$Aa : Bb : Cc = \begin{vmatrix} y_1 z_1 \\ y_2 z_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} z_1 x_1 \\ z_2 x_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} x_1 y_1 \\ x_2 y_2 \end{vmatrix}.$$

Три написанных определителя являются целыми числами и, следовательно,

$$Aa = ht; \quad Bb = kt; \quad Cc = lt,$$

где h, k, l — три взаимно простых целых числа, а t — общий множитель. Чтобы ввести эти три числа h, k, l коэффициентами в уравнение плоскости, последнее нужно написать в виде $hx + ky + lz = 0$. Здесь через x, y и z обозначено $x = \frac{X}{a}$, $y = \frac{Y}{b}$ и $z = \frac{Z}{c}$, т.е. вместо обычных

в аналитической геометрии координат X, Y, Z , выраженных вдоль каждой оси в одинаковых единицах, в этом случае единицы вдоль каждой оси разные, а именно равны трансляциям — ребрам основного параллелепипеда. В кристаллографии такой способ измерения координат является самым обычным.

Любая узловая плоскость, которая параллельна проходящей через начало плоскости $hx + ky + lz = 0$, будет иметь уравнение $hx + ky + lz = p$, где p — постоянная. Три индекса, т.е. три взаимно простых (несократимых) числа h, k, l , характеризуют целое семейство узловых плоскостей, друг другу параллельных. Геометрическая характеристика величин h, k, l дана в следующем разделе.

Подобно тому как решетка перестает быть одним символом состояния монокристалла и становится конкретной, материальной решеткой лишь с того момента, как нами фиксирован в кристалле какой-либо узел в виде произвольного атома или иного материального отражателя, с этого же момента становятся реальными, материализуются и узловые плоскости, причем, как и вся решетка, они объединяют в себе каждый раз лишь гомологические, тождественные точки. Если для объяснения отражения рентгеновских лучей от кристалла вместо уравнений Лауэ обратиться к уравнению Вульфа—Брэгга, основывающемуся на представлении о кристалле как о системе узловых плоскостей, то опять основной смысл этого уравнения будет в том, что при несоблюдении его условий гасят друг друга лишь гомологические атомы (отражатели) внутри своих индивидуальных решеток. Второй ступенью отражения рентгеновских лучей от кристалла будет взаимодействие — интерференция — выдержавших первое испытание лучей от отражателей (атомов) различных сортов (негомологических).

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕМЫ РЕШЕТОЧНОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

1-я ОСНОВНАЯ ТЕОРЕМА РЕШЕТОЧНОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Последовательные узловые плоскости семейства hkl пересекают стороны a , b , c примитивной ячейки соответственно на h , k и l частей, телесную диагональ они пересекают на $(h + k + l)$ частей, а диагонали граней — на $k + l$, $l + h$ и $h + k$ частей.

Существует большое число доказательств этой теоремы. В "Кристаллографии" А.К. Болдырева доказательству посвящено несколько страниц. Принципиально важным мы считаем следующее. Ограничимся сначала двумерным случаем — случаем плоской сетки, для которой теорема требует, чтобы сторона a элементарного параллелограмма узловыми плоскостями $hk0$ (линии hk) пересекалась h раз, сторона b — k раз и диагональ — $h + k$ раз.

При h и k взаимно простых легко видеть, что ближай-

шей к началу узловой плоскостью семейства $hk0$, которая проходит и через узел на оси x , и через узел на оси y , будет плоскость, проходящая через k -й узел на оси x и через h -й узел на оси y (рис. 13). Внутри треугольника от начала и до следа этой плоскости мы встретим, во-первых, $h-1$ плоскостей из узлов на оси y и, во-вторых, $k-1$ плоскостей из узлов на оси x . Последние будут пересекать ось y в точках (не узлах!) с расстояниями от начала $1\frac{hb}{k}, 2\frac{hb}{k}, \dots, m\frac{hb}{k}, \dots, k\frac{hb}{k} = hb$, тогда как собственные узловые точки на оси y будут в точках $1b, 2b, \dots, nb, \dots, hb$.



Рис. 13. К доказательству первой основной теоремы решеточной кристаллографии

Расстояние между какими-либо узловыми плоскостями этих двух сортов (вдоль оси y) будет $\frac{mhb}{k} - nb$. Покажем, что всегда можно подобрать такие целые m и n , чтобы эта разность была равна $1\frac{b}{k}$. Разделяя обе части на b/k , имеем $hm - kn = 1$. Хорошо известно, что это неопределенное уравнение всегда (при h и k взаимно простых) имеет целые решения m и n , которые легко находятся либо соответственным алгоритмом (например, непрерывными дробями), или, что часто проще всего, подбором. Так, при $h = 5$ и $k = 3$ получаем $m = 2$ и $n = 1$. Точно так же имеют целые решения уравнения $hm - kn = 2, 3$ и т.д., но не имеют целых решений уравнения $mh - nk =$ дроби.

Таким образом, из числа отмеченных (рис. 14) на оси узлов всегда один из них будет иметь около себя ближайшую узловую плоскость на расстоянии $\frac{b}{k}$ (вдоль оси y),

другой будет иметь соседнюю узловую плоскость в $2 \frac{b}{k}$ и т.д., но не будет ни одного узла, к которому ближайшая плоскость имела бы расстояние, меньшее $\frac{b}{k}$. Но если от какого-либо узла ближайшая узловая плоскость находится (в ту или другую сторону) на расстоянии $\frac{b}{k}$, то по основному свойству решетки от любого другого узла, в частности и от начального, на том же расстоянии $\frac{b}{k}$ (вдоль

оси y) должна проходить узловая плоскость, и это может быть повторено в отношении узловых плоскостей с отстоянием $2 \frac{b}{k}$, $3 \frac{b}{k}$ и т.д. И точно так же не может существовать узловых плоскостей, которые были к какому-либо узлу ближе, чем на $\frac{b}{k}$ (вдоль оси y).

Итак, ближайшая к узлу в начале координат узловая плоскость $hk0$ отсекает по оси a отрезок $\frac{a}{h}$, а по оси b

отрезок $\frac{b}{k}$, т.е. узловые плоскости рассекают примитивный элементарный параллелограмм на h частей вдоль оси a и на k частей вдоль оси b , а всю ячейку (вдоль диагонали из начала параллелограмма) — на $h + k$ частей. На рис. 14, a показано разделение ячейки узловыми плоскостями семейства 740 , а на рис. 14, b дано рассечение ячейки узловыми плоскостями $5\bar{3}0$ с одним отрицательным индексом. В этом последнем случае узловые плоскости идут от ребра ячейки $+a$ к ребру ячейки $-b$.

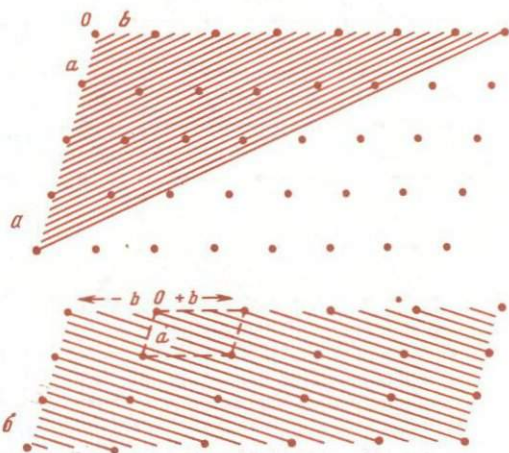


Рис. 14. Разбиение кристаллической сетки различными узловыми плоскостями a — семейства (740) ; b — семейства (530)

Частные случаи. На рис. 15, *а* плоскости (100) не пересекают оси *b*, ось же *a* ими пересекается только в вершинах ячейки, и то же мы имеем в отношении диагонали. На рис. 15, *б* плоскости (110) пересекают оси *a* и *b* только в вершинах примитивной ячейки, но диагональ ячейки пересекается этими плоскостями на две части. На рис. 15, *в* плоскости (130) пересекают ось *x* только в узлах примитивной ячейки, элементарные же переносы вдоль оси *y* пересекаются плоскостями (130) три раза, а диагональ пересекается этими плоскостями $1+3=4$ раза (в пределах элементарной ячейки). Наконец, на рис. 15, *г*

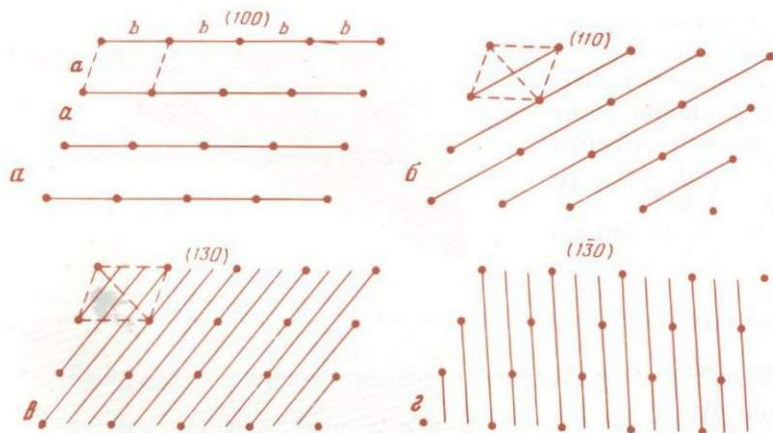


Рис. 15. Разбиение примитивных ячеек кристаллической решетки узловыми плоскостями
а — семейства (100); *б* — семейства (110); *в* — семейства (130); *г* — семейства ($1\bar{1}0$)

плоскости $\bar{1}30$ с отрицательным вторым индексом пересекают диагональ $a+b$ на две части, тогда как вторую диагональ $a-b$ они пересекают на 4 части, причем хорошо видно, что в этом случае полосы нанизываются вдоль второй диагонали (перпендикуляр, опущенный из начала ячейки на первую секущую плоскость, оказывается вне ячейки).

В общем (трехмерном) случае ближайшая к началу узловая плоскость hkl , которая отсекает целое число трансляций вдоль осей трансляции a , b , c , проходит через $(k \times l)$ -й узел на оси x , через $(l \times h)$ -й узел на оси y и

через $(h \times k)$ -й узел на оси z . Рассматривая, однако, расщепление этими узловыми плоскостями осей x и y , можем исходить из той плоскости hkl , которая проходит через узлы ka и hb , и вести рассуждение аналогично предыдущему.

Узловыми плоскостями hkl каждое ребро a, b, c ячейки разделяется соответственно на h, k и l частей. Грань ячейки bc этими же узловыми плоскостями разделяется (вдоль диагонали этой грани) на $k+l$ частей (полос), грань ca — на $l+h$ полос и грань ab — на $h+k$ полос. И наконец, объем элементарного параллелепипеда рассекается узловыми плоскостями hkl вдоль диагонали на $n+k+l$ частей-слоев. Высоты соответственных слоев (межплоскостные расстояния d) все одинаковы.

В частности, плоскости (111) пересекают элементарный параллелепипед на следующие три части (рис. 16, *a*): две трехгранные пирамиды и уплощенный октаэдр. У всех трех фигур одинаковая высота, равная межплоскостному расстоянию плоскостей (111) , — это d_{111} , равное одной трети объемной диагонали параллелепипеда. Легко видеть также, что объем каждой из пирамид равен одной шестой объема параллелепипеда (основание одной фигуры равно половине основания другой, общая же высота в выражение объема одной фигуры входит целиком, а другой фигуры — лишь одной третью). Уплощенный октаэдр, таким образом, по объему в четыре раза больше каждой пирамиды.

Если элементарная ячейка — ромбоэдр с углом (плоским) 60° , то плоскости (111) пересекают его на два правильных тетраэдра и один правильный октаэдр (рис. 16, *b*); все три фигуры с одинаковыми ребрами a . По только что сказанному правильный октаэдр с ребром a имеет объем, равный четырем объемам правильного тетраэдра с тем же ребром a .

Другое, более простое, доказательство 1-й основной тео-

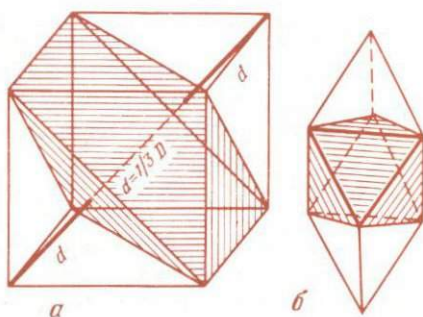


Рис. 16. Разбиение элементарного параллелепипеда узловыми плоскостями (111)

a — общий случай; *b* — случай ромбоэдра с углом 60°

ремы вытекает из самого определения плоскостей hkl как узловых, т.е. проходящих через точки с целыми значениями координат. Каждая плоскость hkl проходит через точки, координаты которых являются целыми кратными от осевых отрезков, а именно $x = ma$; $y = nb$; $z = pc$. Поэтому в уравнении узловой плоскости $hx + ky + lz = D$ свободный член должен быть целым числом. Наименьшему целому числу $D = 1$ соответствуют отрезки на осях (в долях от a , b и c) $\frac{1}{h}$, $\frac{1}{k}$ и $\frac{1}{l}$. Легко видеть, что при D , равном 2, 3 и т.д., эти отрезки будут $\frac{2a}{h}$, $\frac{2b}{k}$, $\frac{2c}{l}$ и т.д., т.е. дей-

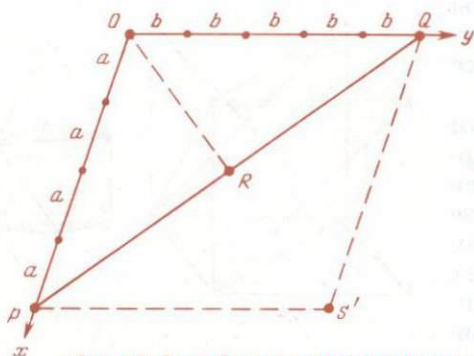


Рис. 17. Третий метод доказательства первой основной теоремы решеточной кристаллографии

ствительно отрезки $\frac{a}{h}$, $\frac{b}{k}$, $\frac{c}{l}$ являются наименьшими возможными для узловых плоскостей hkl .

Третье, также принципиально важное, доказательство исходит из рис. 17, на котором изображена ближайшая к началу узловая плоскость семейства $hk0$, которая отсекает целое число узлов по оси x и целое число узлов по оси y . Легко видеть, что трансляция PQ есть примитивная трансляция (на ней нет никаких других узлов⁹).

Если из начала координат опустить на PQ перпендикуляр, то очевидно, что произведение $PQ \times OR$ есть $(h \times k)$ -кратное площади элементарного параллелограмма решетки. Так как произведение примитивной трансляции на расстояние до ближайшей узловой плоскости должно дать площадь элементарного (примитивного) параллелограмма, то это расстояние вдоль перпендикуляра OR равняется $\frac{OR}{hk}$ и на столько же $(h \times k)$ частей должны разделиться и отрезки ka и hb , т.е. узловые плоскости $hk0$ делят осевые отрезки a и b соответственно на h и k частей.

⁹ В самом деле, ее длина в осевых векторах есть $ha - kb$, где h и k — числа взаимно простые, и конец любой n -й части этой трансляции не может попасть в узел сетки.

2-я ОСНОВНАЯ ТЕОРЕМА
РЕШЕТОЧНОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Если обозначить межплоскостное расстояние семейства узловых плоскостей (hkl) через d_{hkl} и соответственно межплоскостные расстояния семейств (100), (010) и (001) через d_{100} , d_{010} , d_{001} и далее считать все эти расстояния, а также обратные величины $\frac{1}{d_{hkl}}$, $\frac{1}{d_{100}}$, $\frac{1}{d_{010}}$, $\frac{1}{d_{001}}$ векторами, направления которых заданы нормальными соответствующих семейств, то

$$\frac{\vec{1}}{d_{hkl}} = h \frac{\vec{1}}{d_{100}} + k \frac{\vec{1}}{d_{010}} + l \frac{\vec{1}}{d_{001}}.$$

Эта теорема является простым следствием теоремы о нулевой сумме четырех векторов, изображающих по величине и направлению площади четырех граней тетраэдра, если, согласно обычным правилам, вектор каждой грани будет направлен изнутри наружу, а обход площади (при составлении векторного произведения, равного площади треугольника) совершается против часовой стрелки¹⁰.

При вычислении межплоскостных расстояний (рис. 18) представляется удобным нормали к треугольникам в координатных плоскостях начинать от этих плоскостей и доводить до противоположных вершин тетраэдра, тогда как нормаль к плоскости hkl удобнее начинать в вершине тетраэдра (т.е. в начале координат) и заканчивать в плоскости hkl . Соответственно этому теорема о нулевой

¹⁰ Доказательство. При проектировании тетраэдра на любую плоскость можем встретиться с двумя основными случаями. В одном случае (рис. 19, а) проекция грани 4 равна сумме проекций граней 1, 2, 3, причем вектор 4 направлен в сторону по оси проектирования, которая противоположна векторам граней 1, 2, 3. Следовательно, в этом случае (и во всех аналогичных, отличающихся несколько измененным наклоном оси проектирования) сумма четырех проекций от векторов 1, 2, 3, 4 равна нулю. Во втором случае (рис. 19, б) сумма площадей проекций граней 1 и 2 равна сумме проекций площадей граней 3 и 4 при обратной направленности изображающих эти плоскости векторов, и снова, следовательно, сумма соответственных векторов равна нулю. Так как сумма проекций четырех векторов оказывается равной нулю при любом направлении проектирования, то, значит, и сумма самих векторов тождественно равна нулю.

сумме переписывается в таком виде:

$$\vec{S}_{\Delta(hkl)} = \vec{S}_{\Delta(100)} + \vec{S}_{\Delta(010)} + \vec{S}_{\Delta(001)}.$$

Площадь каждого треугольника — грани тетраэдра — по величине равна утроенному объему "элементарного тетраэдра" v , разделенному на соответственную высоту, и поэтому написанное уравнение может быть представлено в следующем виде:

$$\frac{3v}{H} = \frac{3v}{H_1} + \frac{3v}{H_2} + \frac{3v}{H_3}.$$

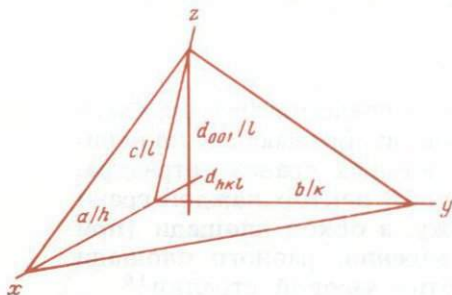


Рис. 18. К доказательству второй основной теоремы решеточной кристаллографии

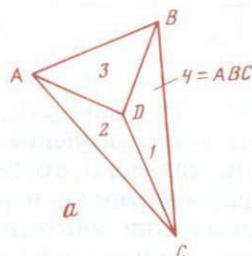
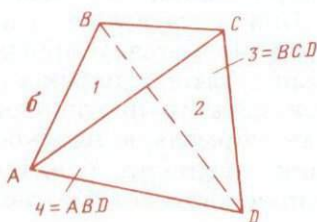


Рис. 19. К доказательству теоремы о нулевой сумме векторных площадей граней тетраэдра

a — первый вариант; b — второй вариант



Если для грани $\Delta(hkl)$ соответственная высота тетраэдра есть d_{hkl} , то на основании первой основной теоремы соответственными высотами тетраэдра для оснований Δ_{100} , Δ_{010} и Δ_{001} будут

$$H_1 = \frac{d_{100}}{h}; \quad H_2 = \frac{d_{010}}{k}; \quad H_3 = \frac{d_{001}}{l},$$

и мы имеем после сокращения на $3v$

$$\frac{\vec{1}}{d_{hkl}} = h \frac{\vec{1}}{d_{100}} + k \frac{\vec{1}}{d_{010}} + l \frac{\vec{1}}{d_{001}}.$$

Величины (вектора) $\frac{\vec{1}}{d_{100}}$, $\frac{\vec{1}}{d_{010}}$ и $\frac{\vec{1}}{d_{001}}$, постоянные для избранной элементарной ячейки, принято обозначать a^* , b^* , c^* , и тогда

$$\frac{\vec{1}}{d_{hkl}} = ha^* + kb^* + lc^*.$$

В правой части двух последних равенств стоят величины, обратные простым геометрическим величинам, а именно расстояниям между последовательными узловыми плоскостями семейств (100), (010) и (001). Подобно тому как a , b и c являются осями изучаемой нами "прямой" решетки, принято векторы a^* , b^* , c^* называть осевыми векторами соответствующей "обратной" решетки. Они легко вычисляются из a , b , c , и тем самым возможно дать, исходя из только что написанной формулы, выражение d_{hkl} в функции от a , b , c .

В выражении для $S_{\Delta hkl}$ левую часть заменяем, как и выше, а три слагаемых правой части — площади треугольников в координатных плоскостях — заменяем соответственными векторными произведениями

$$\frac{3v}{d_{hkl}} = \frac{1}{2} \left[\frac{\vec{b} \vec{c}}{k l} \right] + \frac{1}{2} \left[\frac{\vec{c} \vec{a}}{l h} \right] + \frac{1}{2} \left[\frac{\vec{a} \vec{b}}{h k} \right]$$

или

$$\frac{6v}{d_{hkl}} = \frac{[bc]}{kl} + \frac{[ca]}{lh} + \frac{[ab]}{hk}.$$

Объем $6v$ есть, очевидно, объем параллелепипеда, который построен на векторах $\frac{a}{h}$, $\frac{b}{k}$ и $\frac{c}{l}$ и выражается смешанным произведением

$$\left(\frac{a}{h} \left[\frac{b}{k} \frac{c}{l} \right] \right) = \frac{(a[bc])}{hkl}.$$

Справа в числителе стоит объем всей элементарной ячейки, который можно обозначить через V , и тогда

$$\frac{\vec{1}}{d_{hkl}} = h \frac{[bc]}{V} + k \frac{[ca]}{V} + l \frac{[ab]}{V}$$

или в более подробном виде

$$\frac{\vec{1}}{d_{hkl}} = h \frac{[bc]}{(a[bc])} + k \frac{[ca]}{(a[bc])} + l \frac{[ab]}{(a[bc])}.$$

Соответственные выражения для трех основных векторов обратной решетки как для величин, обратных высотам элементарного параллелепипеда, будут иметь вид

$$\mathbf{a}^* = \frac{\vec{1}}{d_{100}} = \frac{[bc]}{V} = \frac{[bc]}{(a[bc])},$$

$$\mathbf{b}^* = \frac{\vec{1}}{d_{010}} = \frac{[ca]}{V} = \frac{[ca]}{(a[bc])},$$

$$\mathbf{c}^* = \frac{\vec{1}}{d_{001}} = \frac{[ab]}{V} = \frac{[ab]}{(a[bc])}.$$

Мы вывели эти выражения на основании фундаментальных теорем, вложив в векторы \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* простой геометрический смысл. Легко видеть, что если обозначить \mathbf{a} через \mathbf{a}_1 , \mathbf{b} через \mathbf{a}_2 и \mathbf{c} через \mathbf{a}_3 , то вместо трех последних формул следует, что (если $(a[bc]) = (b[ca]) = (c[ab])$)

$$(\mathbf{a}_i \mathbf{a}_j^*) = \begin{cases} 1 & \text{при } i = j \\ 0 & \text{при } i \neq j. \end{cases}$$

Тройки векторов $\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}$, $\mathbf{a}_2 - \mathbf{b}$, $\mathbf{a}_3 - \mathbf{c}$ входят в эти уравнения совершенно симметричным образом. Весьма часто в основу представления об обратной решетке кладутся именно эти формулы, которые более подробно переписываются в виде

$$(\mathbf{a}\mathbf{a}^*) = (\mathbf{b}\mathbf{b}^*) = (\mathbf{c}\mathbf{c}^*) = 1,$$

$$(\mathbf{b}\mathbf{c}^*) = (\mathbf{b}^*\mathbf{c}) = (\mathbf{c}\mathbf{a}^*) = (\mathbf{c}^*\mathbf{a}) = (\mathbf{a}\mathbf{b}^*) = (\mathbf{a}^*\mathbf{b}) = 0.$$

Шесть уравнений, содержащихся во второй строке, определяют перпендикулярность вектора \mathbf{a}^* к \mathbf{b} и к \mathbf{c} , вектора \mathbf{b}^* к \mathbf{c} и к \mathbf{a} и вектора \mathbf{c}^* к \mathbf{a} и к \mathbf{b} . Обратное, \mathbf{a} перпендикулярно к \mathbf{b}^* и к \mathbf{c}^* и т.д.

На основании правил векторного умножения $\mathbf{a}^* = \alpha[\mathbf{bc}]$, где α — коэффициент пропорциональности. Умножив обе

части этого равенства скалярно на \mathbf{a} , получим $(\mathbf{a}\mathbf{a}^*) = 1 = \alpha_1 (\mathbf{a}[\mathbf{bc}])$. Отсюда $\alpha_1 = \frac{1}{V_1}$, и мы приходим к ранее написанным формулам

$$\mathbf{a}^* = \frac{[\mathbf{bc}]}{V}; \quad \mathbf{b}^* = \frac{[\mathbf{ca}]}{V}; \quad \mathbf{c}^* = \frac{[\mathbf{ab}]}{V}.$$

Совершенно очевидно, что при полной симметрии основных формул мы должны получить аналогичные выражения и для осей прямой решетки через оси обратной:

$$\mathbf{a} = \frac{[\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*]}{V^*}; \quad \mathbf{b} = \frac{[\mathbf{c}^*\mathbf{a}^*]}{V^*}; \quad \mathbf{c} = \frac{[\mathbf{a}^*\mathbf{b}^*]}{V^*}.$$

Эти формулы могут быть прочитаны так, что решетка, обратная обратной, есть исходная прямая решетка.

Перемножив первые формулы двух последних строк, получим

$$1 = \frac{[\mathbf{bc}][\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*]}{VV^*}.$$

Из обычной формулы для скалярного произведения двух векторных имеем $[\mathbf{bc}][\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*] = 1$, и, следовательно, $VV^* = 1$ или $V^* = \frac{1}{V}$, и тогда

$$\mathbf{a} = V[\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*];$$

$$\mathbf{b} = V[\mathbf{c}^*\mathbf{a}^*];$$

$$\mathbf{c} = V[\mathbf{a}^*\mathbf{b}^*].$$

Для расчета величин d_{hkl} , играющих весьма важную роль в рентгеноструктурном анализе, от исключительно удобной для запоминания формулы

$$\frac{\vec{1}}{d_{hkl}} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

переходим к ее квадрату, составляемому по законам скалярного произведения:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2\mathbf{a}^{*2} + k^2\mathbf{b}^{*2} + l^2\mathbf{c}^{*2} + 2kl(\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*) + 2lh(\mathbf{c}^*\mathbf{a}^*) + 2hk(\mathbf{a}^*\mathbf{b}^*).$$

При замене векторов обратной решетки соответственными функциями от векторов прямой решетки нельзя забывать, что каждое из произведений типа $(\mathbf{b}^* \mathbf{c}^*)$ оказывается скалярным произведением двух векторных произведений:

$$\begin{aligned} (\mathbf{b}^* \mathbf{c}^*) &= \frac{1}{V^2} ([\mathbf{ca}][\mathbf{ab}]) = \frac{1}{V^2} \left| \frac{(\mathbf{ca})(\mathbf{cb})}{a^2 (\mathbf{ab})} \right| = \\ &= \frac{1}{V^2} \{(\mathbf{ca})(\mathbf{ab}) - a^2(\mathbf{cb})\} = \frac{a^2 \mathbf{bc}}{V^2} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha). \end{aligned}$$

В случае прямоугольных ячеек $a^* = \frac{1}{a}$; $b^* = \frac{1}{b}$; $c^* = \frac{1}{c}$, а скалярные произведения неодинаковых величин все становятся нулями, и потому

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

В случае гексагональной системы $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ при $a = b$;

$$V = a^2 c \sin 120^\circ = \frac{a^2 c \sqrt{3}}{2},$$

$$a^* = b^* = \frac{ac}{V} = \frac{2}{a\sqrt{3}}; \quad c^* = \frac{1}{c};$$

$$\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma = -\cos \gamma = \frac{1}{2},$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = (h^2 + k^2) \left(\frac{2}{a\sqrt{3}} \right)^2 + \frac{l^2}{c^2} + hk \left(\frac{2}{a\sqrt{3}} \right)^2$$

и окончательно

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}.$$

В более общем случае моноклинной ячейки $\alpha = \gamma = 90^\circ$ при $a \neq b \neq c$ и $\beta \neq 90^\circ$. Единственное не нулевое скалярное произведение приводится к $\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta = -\cos \beta$;

кроме того, $V = (ac \sin \beta) b$, и тогда

$$\begin{aligned} \frac{1}{d_{hkl}^2} &= \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} = \\ &= \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right) + \frac{k^2}{b^2}. \end{aligned}$$

Прежде чем писать формулы для ромбоэдрической ячейки, а далее для общего случая триклинной ячейки, выводим формулу для объема триклинной элементарной ячейки. Как известно, смешанное произведение $V = (\mathbf{a}[\mathbf{bc}])$ может быть представлено в виде определителя

$$V = \begin{vmatrix} a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \\ c_x & c_y & c_z \end{vmatrix}.$$

Здесь a_x, a_y, a_z и т.д. являются проекциями трех основных векторов $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ на три произвольные, но взаимно перпендикулярные и с одинаковыми масштабами координатные оси. Умножая этот определитель на самого себя по закону "строка на строку", имеем

$$V^2 = \begin{vmatrix} a_x^2 + a_y^2 + a_z^2 & a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z \\ b_x a_x + b_y a_y + b_z a_z & b_x^2 + b_y^2 + b_z^2 \\ c_x a_x + c_y a_y + c_z a_z & c_x b_x + c_y b_y + c_z b_z \end{vmatrix}$$

$$\begin{vmatrix} a_x c_x + a_y c_y + a_z c_z \\ b_x c_x + b_y c_y + b_z c_z \\ c_x^2 + c_y^2 + c_z^2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \mathbf{a}^2 & (\mathbf{ab}) & (\mathbf{ac}) \\ (\mathbf{ba}) & \mathbf{b}^2 & (\mathbf{bc}) \\ (\mathbf{ca}) & (\mathbf{cb}) & \mathbf{c}^2 \end{vmatrix} =$$

$$= a^2 b^2 c^2 \begin{vmatrix} 1 & \cos \gamma & \cos \beta \\ \cos \gamma & 1 & \cos \alpha \\ \cos \beta & \cos \alpha & 1 \end{vmatrix} =$$

$$= a^2 b^2 c^2 (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma).$$

Это общее выражение в случае триклинной системы удобно иметь в виде произведения

$$\begin{aligned} & 1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma = \\ & = (1 - \cos^2 \alpha)(1 - \cos^2 \beta) - \cos^2 \alpha \cos^2 \beta + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \\ & - \cos^2 \gamma = \sin^2 \alpha \sin^2 \beta - (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)^2 = \\ & = (\sin \alpha \sin \beta + \cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)(\sin \alpha \sin \beta - \cos \alpha \cos \beta + \\ & + \cos \gamma) = [\cos(\alpha - \beta) - \cos \gamma][\cos \gamma - \cos(\alpha + \beta)] = \\ & = 4 \sin \frac{\alpha + \beta + \gamma}{2} \sin \frac{-\alpha + \beta + \gamma}{2} \sin \frac{\alpha - \beta + \gamma}{2} \sin \frac{\alpha + \beta - \gamma}{2}. \end{aligned}$$

Окончательно

$$V = 2abc \sqrt{\sin \frac{\alpha + \beta + \gamma}{2} \sin \frac{-\alpha + \beta + \gamma}{2} \sin \frac{\alpha - \beta + \gamma}{2} \sin \frac{\alpha + \beta - \gamma}{2}}.$$

Полученная формула напоминает формулу Герона для площади треугольника и аналогично ей может быть написана другим образом, если обозначить сумму углов $\alpha + \beta + \gamma$ через $2p$. Тогда

$$V = 2abc \sqrt{\sin p \sin(p - \alpha) \sin(p - \beta) \sin(p - \gamma)}.$$

Из двух формул получаем два выражения для объема ромбоэдрической ячейки с одинаковыми осевыми отрезками и с одинаковыми, но не прямыми углами между осями

$$V = a^3 \sqrt{1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha} = 2a^3 \sqrt{\sin \frac{3\alpha}{2} \sin^3 \frac{\alpha}{2}}.$$

Эти формулы можно использовать для сокращенной записи более сложных выражений межплоскостных расстояний. В общем случае

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(h \frac{[bc]}{V} + k \frac{[ca]}{V} + l \frac{[ab]}{V} \right)^2.$$

Поскольку в случае ромбоэдрической решетки $[bc]^2 = [ca]^2 = [ab]^2 = a^4 \sin^2 \alpha$,

$$\begin{aligned} \frac{1}{d_{hkl}^2} &= \frac{a^4}{V^2} \{ (h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + \\ &+ 2(kl + lh + hk) (\cos^2 \alpha - \cos \alpha) \}. \end{aligned}$$

В общем случае триклинной решетки

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

Иногда это выражение записывают при помощи определителей:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{\begin{vmatrix} \frac{h}{a} & \cos \gamma & \cos \beta \\ \frac{h}{a} & \frac{k}{b} & 1 & \cos \alpha \\ \frac{l}{c} & \cos \alpha & 1 \end{vmatrix} + \frac{k}{b} \begin{vmatrix} 1 & \frac{h}{a} & \cos \beta \\ \cos \gamma & \frac{k}{b} & \cos \alpha \\ \cos \beta & \frac{l}{c} & 1 \end{vmatrix} + \frac{l}{c} \begin{vmatrix} 1 & \cos \gamma & \frac{h}{a} \\ \cos \gamma & 1 & \frac{k}{b} \\ \cos \beta & \cos \alpha & \frac{l}{c} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & \cos \gamma & \cos \beta \\ \cos \gamma & 1 & \cos \alpha \\ \cos \beta & \cos \alpha & 1 \end{vmatrix}}$$

В большинстве руководств по рентгеноструктурному анализу общее выражение для $\frac{1}{d_{hkl}^2}$ и вытекающие из него частные называются квадратичными формами соответствующих (примитивных) решеток. Вряд ли можно согласиться с такой подменой выражения сущности понятия его случайной особенностью. Ведь также квадратичной формой выражается и первый основной вектор кристаллической (прямой) решетки, а именно радиус-вектор любой точки элементарной ячейки $r = xa + yb + zc$ или $r^2 = x^2 a^2 + y^2 b^2 + z^2 c^2 + 2yzbc \cos \alpha + 2zxca \cos \beta + 2xyab \cos \gamma$, и именно в этом виде впервые была введена квадратичная форма в кристаллографию¹¹.

¹¹ При помощи выражения для d просто решается такая задача, связанная с гониометрическим изучением кристаллов. Даны рентгенометрически определенные (например, по литературным данным) параметры кристалла: $a, b, c; \alpha, \beta, \gamma$; найти (на стереографической проекции) выход единичной грани (111).

Фиксируем на проекции выходы осей x, y, z . По одной из только что приведенных формул вычисляем межплоскостное расстоя-

Иным способом мы придем к обратной решетке, если будем исходить из основных лауэвских уравнений дифракции и постараемся соответственные условия выразить графически.

Перепишем одно из дифракционных уравнений, а именно $a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = h\lambda$, в другом виде:

$$\frac{1}{\lambda} (\cos \alpha - \cos \alpha_0) = \frac{h}{a}.$$

Вдоль оси a исходной решетки от некоторого начального узла O откладываем последовательно отрезки $\frac{1}{a}$ (рис. 20). Если AO есть направление падающего луча, то от точки O в обратном направлении откладываем величину $\frac{1}{\lambda}$ до точки O' . Из последней, как из центра, радиусом $\frac{1}{\lambda}$ описываем окружность, а через начальный узел O и последовательные концы отрезков $\frac{1}{a}$ проводим плоскости, перпендикулярные к оси a .

Если теперь во все точки пересечения окружности $O' \left(\frac{1}{\lambda} \right)$ с проведенной серией параллельных плоскостей провести радиусы $\frac{1}{\lambda}$, то замечаем, что для этих и только для этих направлений, если их считать направлениями отраженного луча, выполняется уравнение Лауэ. В самом деле, $\frac{1}{\lambda} \cos \alpha - \frac{1}{\lambda} \cos \alpha_0$ всегда равно измеренному вдоль оси a целому числу промежутков между проведенными плоскостями, т.е. целому числу $\frac{1}{a}$ или $\frac{h}{a}$. В трех измерениях, вместо окружности, вокруг точки O' описывается шар того же радиуса $\frac{1}{\lambda}$, называемый сферой отражения.

ние d_{111} . Как это следует из вывода для d , отношение $d : \frac{a}{h}$ (в данном случае просто $d : a$) есть косинус угла между нормалью к (111) и осью x . Точно так же $d : b$ есть косинус угла (111, y), а $d : c = \cos(111, z)$. Три угла точно фиксируют на проекции выход нормали к (111).

С каждой плоскостью из семейства $\frac{1}{a}$ эта сфера пересекается по окружности (рис. 21).

Второму уравнению Лауэ, связанному с существованием трансляций, параллельных оси b , соответствует ряд параллельных плоскостей, перпендикулярных к оси b и отсекающих вдоль нее от начала O последовательные отрезки $\frac{1}{b}$ (рис. 22).

Оба условия Лауэ будут удовлетворены только для тех направлений, параллельный которым радиус сферы

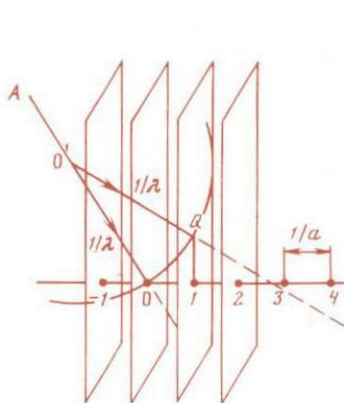


Рис. 20. Модельное представление запретов Лауэ

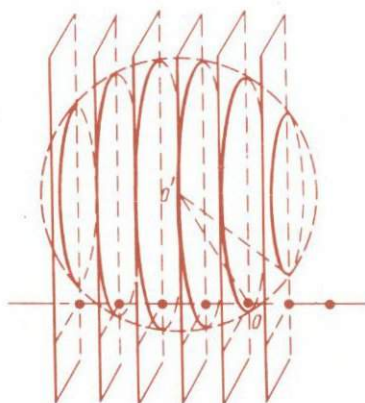


Рис. 21. Конусы Лауэ различных угловых растворов

$O'(\frac{1}{\lambda})$ (сферы отражения) попадает своим концом в какую-либо точку пересечения двух семейств параллельных плоскостей со взаимными расстояниями $\frac{1}{a}$ и $\frac{1}{b}$. При произвольном расположении центра сферы отражения, т.е. при случайном направлении падающего луча, пересечение в одной точке двух плоскостей со сферой отражения вряд ли будет иметь место. Для того чтобы это пересечение произошло и, следовательно, чтобы стало возможным отражение лучей от кристаллической решетки, нужно повернуть сферу отражения вокруг постоянной точ-

ки — начала кристаллической решетки O , т.е. нужно соответственно вращать падающий луч либо вращать кристалл, с которым прочно связаны его оси a и b и два семейства плоскостей, перпендикулярных к этим осям. Вращение луча есть основной принцип съемки кристалла в ионизационной камере. Вращение самого кристалла есть основной прием съемки монокристаллов с регистрацией отражений на фотопленке. В методе съемок по Лауэ применяется "белый" рентгеновский свет с непрерывным набором $\frac{1}{\lambda}$, и здесь, при неподвижном кристалле и неподвиж-

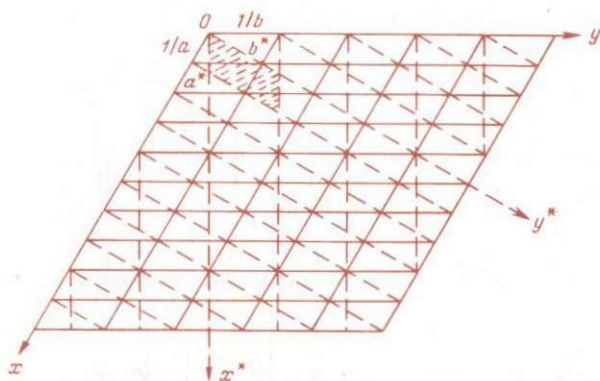


Рис. 22. Построение обратной решетки для моноклинного кристалла

ной фотопленке, нужное пересечение сферы отражения с тремя семействами плоскостей достигается путем непрерывного увеличения и уменьшения радиуса сферы $\frac{1}{\lambda}$ (перехода ко все более и более жесткому коротковолновому излучению и обратно).

В методе вращения сфера отражения поворачивается вокруг постоянной периферической точки O , оставаясь все время внутри окружности (сферы) радиуса $\frac{2}{\lambda}$ (рис. 23).

Ни одна точка пересечения трех семейств плоскостей, которая находится за этой предельной сферой, не может оказаться в отражающем положении.

Пересечение двух (в трехмерном случае трех) семейств

из параллельных плоскостей определяет новую решетку (в двух измерениях сетку), оси которой совпадают по направлению с осями основной решетки лишь при прямоугольных осях. В этом случае осевые отрезки новой решетки согласно построению равны $\frac{1}{a}$ и $\frac{1}{b}$, что и обуславливает название новой решетки обратной.

При косоугольной "прямой" решетке оси "обратной" решетки перестают совпадать с осями прямой решетки. На рис. 22 взят двумерный случай. Обратная решетка показана пунктирными линиями. Поскольку и падающий и отраженный лучи оба находятся в плоскости черте-

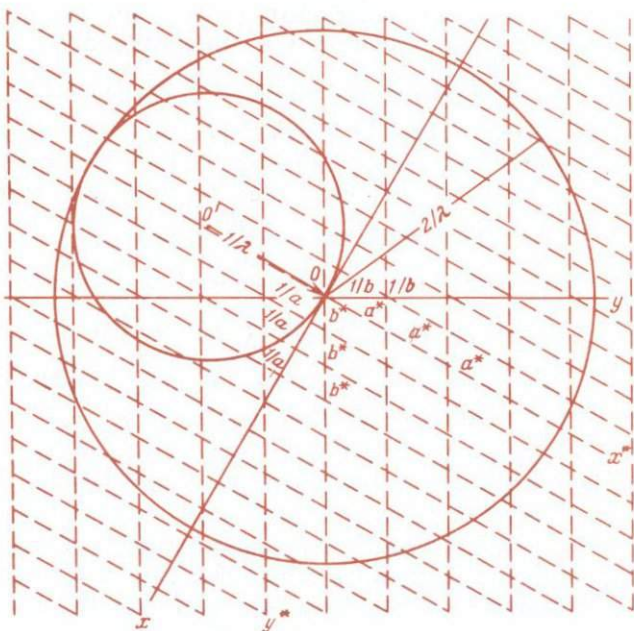


Рис. 23. Сфера отражения во взаимодействии с обратной решеткой внутри сферы ограничения

жа, то ось a^* , очевидно, перпендикулярна оси b , а ось b^* перпендикулярна оси a . Штриховкой на рисунке выделена элементарная ячейка обратной решетки. Легко видеть, что при этом между осями двух решеток (прямой и обратной), а также между углами существуют простые соот-

ношения

$$\gamma^* = 180^\circ - \gamma; \quad a^* = \frac{1}{a \sin \gamma}; \quad b^* = \frac{1}{b \sin \gamma}.$$

В трехмерном случае следы тех из приведенных нами плоскостей семейств $\frac{1}{a}$ и $\frac{1}{b}$, которые были выбраны в плоском случае за координатные оси, сейчас будут лишь проекциями координатных осей a^* и b^* на плоскость чертежа — плоскость ab . Но пересечение этих плоскостей точно определяет направление оси c^* , которая и должна быть строго перпендикулярна к осям a и b , т.е. к плоскости чертежа. Наоборот, ось c прямой решетки наклонена к плоскости чертежа. Однако аналогично осям a и b и вдоль оси c через каждые $\frac{1}{c}$ от начала идут последовательные плоскости, члены третьего семейства, соответствующего третьему уравнению Лауэ. Рис. 24 показывает, что вектор обратной решетки c^* будет гипотенузой прямоугольного треугольника с катетом $\frac{1}{c}$ и прилежащим к нему углом ω между осями c и c^* . Таким образом, $c^* = \frac{1}{c} \cos \omega$. Легко видеть, что угол ω есть тот угол, который появляется в скалярном произведении, фигурирующем в выражении объема $V = (c[ab])$; поскольку вектор $[ab]$ по направлению совпадает с c^* , то

$$\frac{(c[ab])}{[ab]} = c \cos \omega = \frac{1}{c^*} \quad \text{и, наоборот,} \quad c^* = \frac{[ab]}{c[ab]} = \frac{[ab]}{V}.$$

Аналогичные выражения могут быть написаны и для осевых отрезков a^* и b^* , и таким образом мы еще раз пришли к выражениям осей обратной решетки, выведенным ранее иным способом.

Уравнения Лауэ обычно даются для трех трансляций, а именно для тех, которыми мы определяем свою решетку. Но во всякой решетке бесчисленное множество трансляций, и направление любой из них может быть принято за ось решетки (кристалла), и в отношении каждой новой оси должно быть выполнено новое условие Лауэ. Легко показать, что если уравнения Лауэ выполнены в отношении каких-либо трех некопланарных осей (трансляций), то

они одновременно выполняются и для любой другой трансляции, принятой за ось. Любая четвертая трансляция e выражается через основные по закону решетки формулой $e = ma + nb + pc$, где a, b, c — три основных осевых отрезка, а m, n, p — три произвольных, но целых числа. Уравнение Лауэ $a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = h\lambda$ прочитывается таким образом, что разность между величиной проекции осевого отрезка a на направление отраженного луча и величиной проекции того же отрезка на направление падающего луча должна быть равна целому числу волн. Если обозначить углы между произвольной новой осью c^* с трансляцией e и

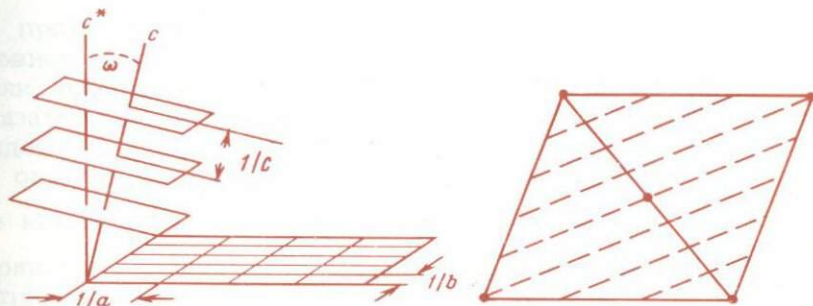


Рис. 24. К выводу формулы для вектора c^* обратной решетки

Рис. 25. Разбиение элементарного параллелограмма центрированной сетки плоскостями (530)

лучами, отраженным и падающим, через ϵ и ϵ_0 , то простое применение теоремы о равенстве проекции результирующего вектора (суммы векторов) сумме проекций векторов-слагаемых дает нам $e(\cos \epsilon - \cos \epsilon_0) = (mh + nk + pl)\lambda$, т.е. приводит снова к целому числу волн в правой части, если это условие соблюдено в отношении трех любых других некопланарных трансляций.

Согласно первой основной теореме решеточной кристаллографии узловые плоскости hkl рассекают стороны элементарного параллелограмма a и b соответственно на h и на k частей, диагональ же этого параллелограмма рассекается на $h+k$ частей (на $h+k$ межплоскостных расстояний). При выводе подразумевалось, что элементарный параллелограмм примитивный. Если же он центрированный, то общепринято соответствующую решетку рассматри-

вать как две одинаковые и взаимно параллельные примитивные решетки, вставленные одна в другую со смещением, равным половине диагонали элементарного параллелограмма. Плоскости $hk0$ пересекут каждый из вставляемых один в другой параллелограммов вдоль диагонали на $h+k$ частей. Если $h+k$ равно четному числу (рис. 25, для $hk0 = 530$), то одна из пересекающих ячейку узловых плоскостей проходит через центр элементарного параллелограмма. Если $h+k$ равно нечетному числу (рис. 26, для $hk0 = 540$), то центр параллелограмма окажется в середине между двумя соседними узловыми плоскостями.

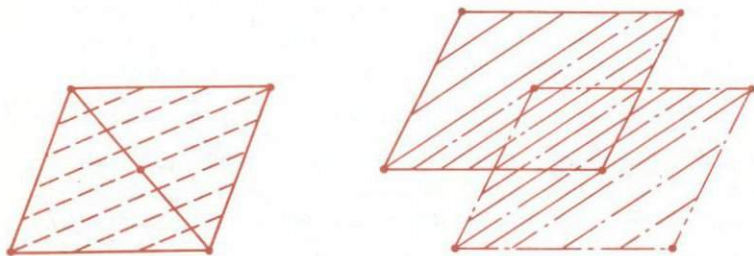


Рис. 26. Разбиение элементарного параллелограмма центрированной сетки плоскостями (540)

Рис. 27. Разбиение центрированного элементарного параллелограмма узловыми плоскостями семейства (340)

В случае центрированной решетки каждая из вставленных одна в другую решеток рассечена $h+k$ узловыми плоскостями. Эти плоскости совмещаются при сумме $h+k$ четной и не совмещаются, проходят одни между другими при сумме $h+k$ нечетной (рис. 27). Таким образом, в случае центрированных элементарных параллелограммов для узловых плоскостей с четной суммой $h+k$ межплоскостное расстояние равно межплоскостному расстоянию тех же узловых плоскостей в примитивном параллелограмме. Для узловых же плоскостей семейства с нечетной суммой $h+k$ межплоскостные расстояния в центрированных ячейках в два раза меньше, чем межплоскостные расстояния плоскостей с теми же индексами в примитивных ячейках. По диагонали центрированной ячейки укладывается $h+k$ межплоскостных расстояний при четной сумме $h+k$ и $2(h+k)$ расстояний при нечетной сумме.

Аналогичный результат мы будем иметь в отношении плоскостей hkl . Если ячейка центрирована по объему, то диагональ ее при четной сумме $h+k+l$ будет рассечена на $h+k+l$ частей, при нечетной сумме $h+k+l$ диагональ пересекается на $2(h+k+l)$ частей, на $2(h+k+l)$ межплоскостных расстояний.

Таким образом, в объемноцентрированных решетках узловые плоскости hkl с нечетной суммой $h+k+l$ пересекают оси a , b , c элементарного параллелепипеда на отрезки величиной не $\frac{a}{h}$, $\frac{b}{k}$, $\frac{c}{l}$, а $\frac{a}{2h}$, $\frac{b}{2k}$, $\frac{c}{2l}$. Не является ли

это противоречием трижды выше доказанной первой основной теореме? Все три доказательства этой теоремы имели, однако, в виду примитивную ячейку. Во втором доказательстве фигурировало положение, что координаты каждого узла такой решетки являются целыми числами. Это ограничение отпадает при центрированных решетках.

Уже координаты центра начальной ячейки будут $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$,

и появление половинок в координатах характеризует все центрированные решетки. В уравнении $hx + ky + lz = D$ (которому должны удовлетворять все узловые плоскости) слева появляются числа с половинками, и наименьшее значение D будет равно половине. Соответствующая (ближайшая к началу) узловая плоскость отсечет вдоль осей отрезки $\frac{a}{2h}$, $\frac{b}{2k}$, $\frac{c}{2l}$. Легко видеть, что значения x , y , z , равные целому с половиной, могут появляться, например,

в случае объемноцентрированной решетки только у всех трех координат одновременно, но не порознь, и потому D может стать равным $N + \frac{1}{2}$ лишь тогда, когда сумма $h+k+l$ нечетная.

Аналогичны рассуждения и для прочих случаев центрированных решеток. Так, в случае ромбоэдрической (дважды центрированной гексагональной) решетки наряду с узлами, характеризующимися целочисленными координатами, появляются узлы, у которых (обязательно совместно) координаты будут $m + \frac{2}{3}$, $n + \frac{1}{3}$, $p + \frac{2}{3}$, и, кроме того, узлы, у которых три координаты будут $m + \frac{1}{3}$,

$n + \frac{2}{3}$, $p + \frac{1}{3}$. Правая часть уравнений узловой плоскости $hx + ky + lz = D$ будет равна целому с одной или двумя третями (в частности, просто $1/3$ или $2/3$) для всех узловых плоскостей hkl , у которых $h + 2k + l$ или, что одно и то же, $2h + k + 2l$ не кратно 3. Для таких hkl диагональ элементарного параллелепипеда рассекается на $3(h + k + l)$ части. Узловыми плоскостями, индексы которых hkl удовлетворяют ромбоэдрическому условию $h - k + l = 3n$ (эквивалентно обоим: $h + 2k + l = 3n$ и $2h + k + 2l = 3n$), диагональ ячейки делится только на $(h + k + l)$ частей.

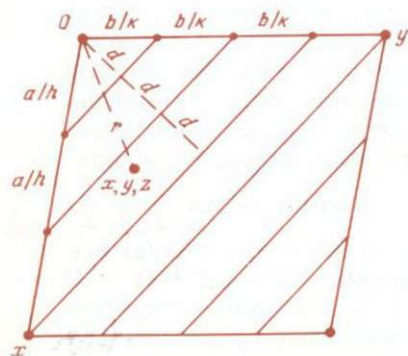


Рис. 28. К выводу теоремы о числе пересечений узловыми плоскостями произвольного вектора \vec{r} в элементарном параллелограмме

Представление о ячейке, расщепленной узловыми плоскостями hkl на $h + k + l$ "волн", играет чрезвычайно важную роль при выводе важнейших формул структурного, в частности рентгеноструктурного, анализа. Для любой точки x, y, z внутри элементарной ячейки важно указать, где между двумя гребнями соседних волн она находится, какова длина перпендикуляра, опущенного из нее на ближайшую узловую плоскость по сравнению с целым межплоскостным расстоянием между двумя последующими плоскостями (рис. 28). Если радиус-вектор

точка x, y, z есть $\vec{r} = xa + yb + zc$, то нужно найти отношение проекции $r \cos \omega$ на направление межплоскостного расстояния к величине последнего d , т.е. величину $\delta = \frac{r \cos \omega}{d}$. Если представить это отношение в виде $\delta = r \frac{1}{d} \cos \omega$, то легко видеть, что перед нами скалярное произведение основного вектора прямой и основного вектора обратной решетки: $\delta = \left(\vec{r} \cdot \vec{\frac{1}{d}} \right)$. Подставляя выражения для \vec{r} и $\vec{\frac{1}{d}}$, одно через оси прямой решетки и другое через оси обратной, получим $\delta = (xa + yb + zc) (ha^* + kb^* +$

+ lc^*) = $hx + ky + lz$, поскольку $aa^* = bb^* = cc^* = 1$, а $bc^* = cb^*$ и т.д. равны 0. Отмечаем, что при косоугольных координатах скалярное произведение двух векторов, разложенных один по осям прямой решетки, другой по осям обратной, имеет такой же вид, как и скалярное произведение двух векторов в обычной прямоугольной системе координат.

Характерное для семейства плоскостей hkl свойство разбивать элементарную ячейку на h частей вдоль оси a , на k частей вдоль оси b , на l частей вдоль оси c позволяет особо просто излагать и другие вопросы структурной кристаллографии, в частности упрощает вывод формул преобразования.

Мы переходим от некоторой прежней системы координат, в которой элементарная ячейка была задана векторами a, b, c , к "новой", в которой элементарная ячейка имеет векторы A, B, C , и хотим найти индексы плоскостей и координаты точек в новой системе по индексам плоскостей и координатам точек в прежней ("старой").

Пусть новые оси выражаются через старые векторными формулами

$$A = \alpha_{11}a + \alpha_{12}b + \alpha_{13}c;$$

$$B = \alpha_{21}a + \alpha_{22}b + \alpha_{23}c;$$

$$C = \alpha_{31}a + \alpha_{32}b + \alpha_{33}c.$$

Переход от прежних координат точек x, y, z к новым достаточно прост. Выражаем радиус-вектор точки (величина инвариантная при неизменном начале в обеих системах) в прежней и в новой системе координат:

$$r = R = xa + yb + zc = XA + YB + ZC.$$

Решаем вышеприведенную тройку формул перехода как систему трех линейных уравнений в отношении a, b, c и находим

$$a = \beta_{11}A + \beta_{12}B + \beta_{13}C;$$

$$b = \beta_{21}A + \beta_{22}B + \beta_{23}C;$$

$$c = \beta_{31}A + \beta_{32}B + \beta_{33}C.$$

Вставив выражения a, b, c через A, B, C в левую часть формулы для R и сгруппировав члены с A, B, C , приходим к

выражениям координат точки в новой системе координат:

$$X = \beta_{11}x + \beta_{21}y + \beta_{31}z;$$

$$Y = \beta_{12}x + \beta_{22}y + \beta_{32}z;$$

$$Z = \beta_{13}x + \beta_{23}y + \beta_{33}z.$$

Таким образом, для того чтобы написать формулы новых координат точек через прежние ("старые"), нужно найти выражение прежних осей через новые и для получения новых координат точки через прежние использовать коэффициенты в выражениях для осей не по строкам, а по столбцам. Говорят, что координаты точек при перемене координатных осей преобразуются по правилу контравариантности.

Чтобы аналогичным образом вывести формулы преобразования для индексов плоскостей, выражаем прежние ("старые") координаты точки через новые. Очевидно, соответственными выражениями будут (по тому же правилу контравариантности)

$$x = \alpha_{11}X + \alpha_{21}Y + \alpha_{31}Z;$$

$$y = \alpha_{12}X + \alpha_{22}Y + \alpha_{32}Z;$$

$$z = \alpha_{13}X + \alpha_{23}Y + \alpha_{33}Z.$$

Вставив эти выражения в уравнение D -й узловой плоскости $hx + ky + lz = D$, получаем

$$h(\alpha_{11}X + \alpha_{21}Y + \alpha_{31}Z) + k(\alpha_{12}X + \alpha_{22}Y + \alpha_{32}Z) + l(\alpha_{13}X + \alpha_{23}Y + \alpha_{33}Z) = D.$$

Группируя слагаемые по X, Y, Z , приходим к уравнению плоскости в новых координатах

$$(\alpha_{11}h + \alpha_{12}k + \alpha_{13}l)X + (\alpha_{21}h + \alpha_{22}k + \alpha_{23}l)Y + (\alpha_{31}h + \alpha_{32}k + \alpha_{33}l)Z = D.$$

Отсюда следует, что новые индексы узловой плоскости будут

$$H = \alpha_{11}h + \alpha_{12}k + \alpha_{13}l;$$

$$K = \alpha_{21}h + \alpha_{22}k + \alpha_{23}l;$$

$$Z = \alpha_{31}h + \alpha_{32}k + \alpha_{33}l.$$

Сравнение этой тройки выражений с тройкой формул для перехода от старых осей к новым координатным осям

показывает, что коэффициенты в обоих случаях одинаковы и стоят в тех же строках и столбцах, и потому говорят, что индексы плоскостей в новой системе координат выражаются через индексы прежней системы координат по правилу ковариантности.

Можно вывести формулы ковариантного перехода индексов плоскостей и наглядным чисто геометрическим образом. Для простоты и большей наглядности чертежа ограничиваемся плоскостями $hk0$.

Пусть оси новой ячейки выражаются через прежние оси формулами $A = 4a + 3b$ и $B = a + 4b$. Рис. 29 показывает, что вектор A , являющийся суммой векторов $4a$ и $3b$, будет

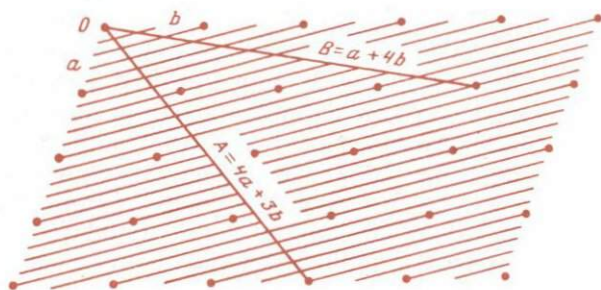


Рис. 29. К выводу формул ковариантного перехода индексов плоскостей

пересечен сначала всеми теми узловыми плоскостями $hk0$, которые секут вектор $4a$, и непосредственно вслед за теми всеми плоскостями $hk0$, которые секут вектор $3b$. Таким образом, общее число расщеплений вектора A узловыми плоскостями $hk0$ будет $4h + 3k$, и по свойству индексов узловых плоскостей этим же числом должен выразиться индекс H в новой системе координат: $H = 4h + 3k$. Совершенно аналогично мы получим, что $K = 1h + 3k$. Обобщая для трехмерного случая, мы приходим к ковариантным формулам, написанным выше для индексов плоскостей.

Могут вызвать недоразумения при этом наглядном выводе отрицательные индексы. Снова для простоты разбираем плоский случай. Рис. 30 показывает, что в случае одного отрицательного индекса $hk0 = 5\bar{2}0$ осевые единицы по-прежнему рассекаются на $h = 5$ и на $k = 2$ частей, но секущие плоскости идут от делений на положительной части оси x к делениям на отрицательной части оси y , и наоборот.

рот. Рис. 30 показывает, что если индекс k отрицательный (например, $5\bar{2}0$), то число пересечений этими плоскостями вектора $\mathbf{A} = 4\mathbf{a} + 3\mathbf{b}$ будет равно $4 \cdot 5 - 3 \cdot 2 = 14$, а не $4 \cdot 5 + 3 \cdot 2 = 26$, как для плоскости 520 . Вектор $\mathbf{B} = \mathbf{a} + 4\mathbf{b}$ будет пересечен $5 \cdot 1 - 4 \cdot 2 = -3$ узловыми плоскостями.

В курсах рентгеноструктурного анализа вместо этих простых способов вывода ковариантных формул преобразования индексов плоскостей дается вывод при помощи обратной решетки. Для него требуется предварительный вывод формул преобразования осей обратной решетки при переходе прямой решетки к новым осям. Переписывают

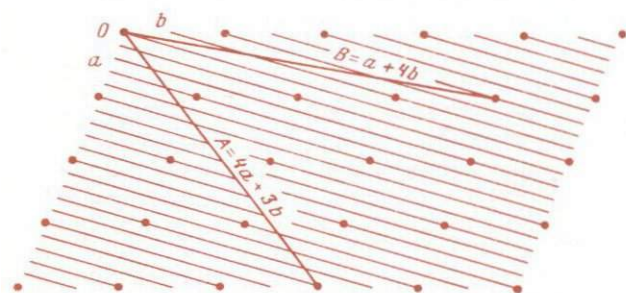


Рис. 30. К выводу формул ковариантности индексов плоскостей при одном отрицательном индексе

основные формулы преобразования от прежних осей (прямой решетки) к новым осям и, наоборот, от новых осей к старым:

$$\mathbf{A} = \alpha_{11}\mathbf{a} + \alpha_{12}\mathbf{b} + \alpha_{13}\mathbf{c}, \quad \mathbf{a} = \beta_{11}\mathbf{A} + \beta_{12}\mathbf{B} + \beta_{13}\mathbf{C},$$

$$\mathbf{B} = \alpha_{21}\mathbf{a} + \alpha_{22}\mathbf{b} + \alpha_{23}\mathbf{c}, \quad \mathbf{b} = \beta_{21}\mathbf{A} + \beta_{22}\mathbf{B} + \beta_{23}\mathbf{C},$$

$$\mathbf{C} = \alpha_{31}\mathbf{a} + \alpha_{32}\mathbf{b} + \alpha_{33}\mathbf{c}, \quad \mathbf{c} = \beta_{31}\mathbf{A} + \beta_{32}\mathbf{B} + \beta_{33}\mathbf{C}.$$

Используем основные равенства, при помощи которых вводится представление об обратной решетке: $\mathbf{a}\mathbf{a}^* = \mathbf{b}\mathbf{b}^* = \mathbf{c}\mathbf{c}^* = 1 = \mathbf{A}\mathbf{A}^* = \mathbf{B}\mathbf{B}^* = \mathbf{C}\mathbf{C}^*$. Складываем первую тройку и последнюю тройку с результатом

$$\mathbf{a}\mathbf{a}^* + \mathbf{b}\mathbf{b}^* + \mathbf{c}\mathbf{c}^* = 3 = \mathbf{A}\mathbf{A}^* + \mathbf{B}\mathbf{B}^* + \mathbf{C}\mathbf{C}^*.$$

В полученное равенство один раз подставляем выражения \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} через \mathbf{A} , \mathbf{B} и \mathbf{C} :

$$\mathbf{a}^*(\beta_{11}\mathbf{A} + \beta_{12}\mathbf{B} + \beta_{13}\mathbf{C}) + \mathbf{b}^*(\beta_{21}\mathbf{A} + \beta_{22}\mathbf{B} + \beta_{23}\mathbf{C}) + \mathbf{c}^*(\beta_{31}\mathbf{A} + \beta_{32}\mathbf{B} + \beta_{33}\mathbf{C}) = \mathbf{A}\mathbf{A}^* + \mathbf{B}\mathbf{B}^* + \mathbf{C}\mathbf{C}^*.$$

Приравняв коэффициенты при A, B, C , находим

$$A^* = \beta_{11} a^* + \beta_{21} b^* + \beta_{31} c^*,$$

$$B^* = \beta_{12} a^* + \beta_{22} b^* + \beta_{32} c^*,$$

$$C^* = \beta_{13} a^* + \beta_{23} b^* + \beta_{33} c^*.$$

Второй раз подставляем в инвариант выражения A, B и C через a, b, c и, приравнявая коэффициенты при a, b, c , получаем

$$a^* = \alpha_{11} A^* + \alpha_{21} B^* + \alpha_{31} C^*,$$

$$b^* = \alpha_{12} A^* + \alpha_{22} B^* + \alpha_{32} C^*,$$

$$c^* = \alpha_{13} A^* + \alpha_{23} B^* + \alpha_{33} C^*.$$

Если сравнить две тройки формул для a^*, b^*, c^* и A^*, B^*, C^* с двумя тройками формул для x, y, z и X, Y, Z , то увидим, что выражения новых осей обратной решетки через старые оси обратной решетки, а также старых осей обратной решетки через новые содержат те же коэффициенты и в том же порядке, которыми характеризуются формулы перехода координат точек в прямой решетке, т.е. соответственные формулы составляются по правилу контравариантности.

Так как индексы плоскостей служат координатами соответствующих точек в обратной решетке, то, применяя к этим индексам правила контравариантности в отношении осей обратной решетки, находим

$$H = \alpha_{11} h + \alpha_{12} k + \alpha_{13} l, \quad h = \beta_{11} H + \beta_{12} K + \beta_{13} L,$$

$$K = \alpha_{21} h + \alpha_{22} k + \alpha_{23} l, \quad k = \beta_{21} H + \beta_{22} K + \beta_{23} L,$$

$$L = \alpha_{31} h + \alpha_{32} k + \alpha_{33} l, \quad l = \beta_{31} H + \beta_{32} K + \beta_{33} L.$$

Если сравнить эти формулы с написанными выше формулами перехода от старых осей прямой решетки к новым, то очевидно, что в отношении этих осей преобразование индексов производится по правилу ковариантности. Мы пришли к результату, который выше был получен более простым и более наглядным способом.

Итак, зная две матрицы преобразования от прежних осей прямой решетки к новым и, обратно, от новых осей к старым, можем сразу написать формулы преобразования: а) для индексов плоскостей, б) для координат точек, в) для осей обратной решетки. Первое преобразование

производится по правилу ковариантности, второе и третье — по правилу контравариантности.

При преобразовании по правилу ковариантности используется матрица (α_{ij}) по строкам, при преобразовании от старых осей к новым по правилу контравариантности используется матрица (β_{ij}) по столбцам. Эти правила, равно как и правила обратного перехода, можно выразить двумя табличками, ядрами которых являются две матрицы перехода, а на полях вокруг этих матриц поставлены соответственные буквы (малые и большие) для четырех сортов величин:

	h	k	l			H	K	L	
	a	b	c			A	B	C	
$H, A =$	α_{11}	α_{12}	α_{13}	A^*, X	$h, a =$	β_{11}	β_{12}	β_{13}	a^*, x
$K, B =$	α_{21}	α_{22}	α_{23}	B^*, Y	$k, b =$	β_{21}	β_{22}	β_{23}	b^*, y
$L, C =$	α_{31}	α_{32}	α_{33}	C^*, Z	$l, c =$	β_{31}	β_{32}	β_{33}	c^*, z
	\parallel	\parallel	\parallel			\parallel	\parallel	\parallel	
	a^*	b^*	c^*			A^*	B^*	C^*	
	x	y	z			X	Y	Z	

При выборе новой ячейки она может быть по объему равна прежней или же больше или меньше ее. Если от примитивной ячейки мы переходим к центрированной по объему или к центрированной по одной грани, то объем новой ячейки будет больше объема примитивной в два раза. При переходе от примитивной ромбоэдрической ячейки к дважды центрированной гексагональной увеличение объема происходит в три раза. Это увеличение устанавливается по матрице перехода, что было разобрано нами выше. Новая ячейка будет примитивной, если определитель матрицы перехода равен ± 1 .

В структурном анализе особенно часто приходится выполнять взаимные переходы между различными видами наиболее правильной из косоугольных решеток, а именно гексагональной. При расчетах синтезов Фурье удобно вместо гексагональной примитивной ячейки пользоваться ортогексагональной (рис. 31). Последняя хотя не примитивная, но зато прямоугольная, центрированная. Из

рис. 31 видно, что новые оси (только горизонтальные) выражаются через старые и обратно следующим образом:

$$A = 2a + b, \quad a = \frac{1}{2}A - \frac{1}{2}B,$$

$$B = b, \quad b = B.$$

Две матрицы преобразования

$$\begin{vmatrix} 2 & 1 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} \quad \text{и} \quad \begin{vmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ 0 & 1 \end{vmatrix}.$$

Рис. 31. Прimitives гексагональная ячейка и соответствующая ей ортогексагональная

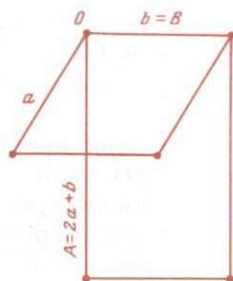
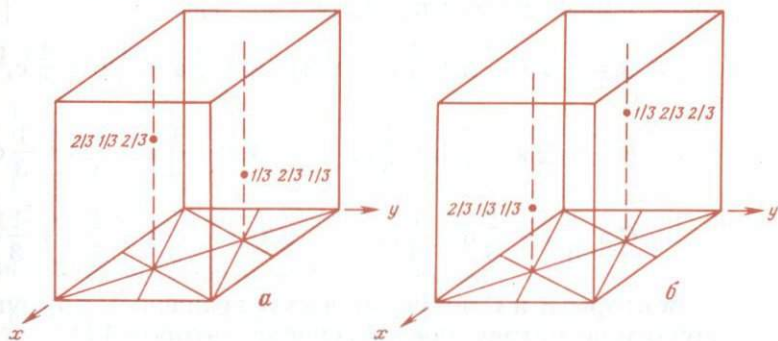


Рис. 32. Две ориентации примитивного ромбоздра относительно дважды центрированной гексагональной ячейки

a — ориентация $h - k + l = 3n$; *b* — ориентация $h - k - l = 3n$



Ковариантные преобразования индексов плоскостей:

$$H = 2h + k, \quad h = \frac{1}{2}H - \frac{1}{2}K,$$

$$K = k, \quad k = K.$$

Контравариантные преобразования координат точек:

$$X = \frac{1}{2}x, \quad x = 2X,$$

$$Y = y - \frac{1}{2}x, \quad y = X + Y.$$

Прямоугольная ортогексагональная ячейка как центрированная содержит два узла, в соответствии с чем определитель матрицы первого преобразования $\begin{vmatrix} 2 & 1 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = 2$ и

опредетитель матрицы второго (обратного) преобразования $\begin{vmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = \frac{1}{2}$.

При преобразовании от дважды центрированной гексагональной ячейки к ромбоэдрической и обратно ромбоэдрическую ячейку можно ориентировать двояко: 1) так, чтобы третья координаты двух центрирующих узлов (рис. 32, а) были бы одинаковы с первой координатой тех же узлов — этот тип центрирования наиболее част, и 2) так, чтобы третья координата центрирующих узлов была одинакова со второй (рис. 32, б):

$$1) \quad A = \frac{1}{3}a + \frac{2}{3}b + \frac{1}{3}c, \quad 2) \quad A = \frac{2}{3}a + \frac{1}{3}b + \frac{1}{3}c,$$

$$B = -\frac{2}{3}a - \frac{1}{3}b + \frac{1}{3}c, \quad B = -\frac{1}{3}a + \frac{1}{3}b + \frac{1}{3}c,$$

$$C = \frac{1}{3}a - \frac{1}{3}b + \frac{1}{3}c, \quad C = -\frac{1}{3}a - \frac{2}{3}b + \frac{1}{3}c.$$

Векторы В и С получаются из А вращением вокруг тройной оси по методу, предложенному автором [7].

Формулы обратного перехода от ромбоэдрической ячейки к дважды (по объему) центрированной гексагональной:

$$1) \quad a = C - B = 0 \cdot A - 1 \cdot B + 1 \cdot C,$$

$$b = A - C = 1 \cdot A - 0 \cdot B - 1 \cdot C,$$

$$c = A + B + C = 1 \cdot A + 1 \cdot B + 1 \cdot C;$$

$$\begin{aligned} 2) \quad a &= A - B = 1 \cdot A - 1 \cdot B + 0 \cdot C, \\ b &= B - C = 0 \cdot A + 1 \cdot B - 1 \cdot C, \\ c &= A + B + C = 1 \cdot A + 1 \cdot B + 1 \cdot C. \end{aligned}$$

Матрицы преобразований:

$$1) \quad \left\| \begin{array}{ccc} \frac{1}{3} & \frac{2}{3} & \frac{1}{3} \\ \frac{2}{3} & -\frac{1}{3} & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} & -\frac{1}{3} & \frac{1}{3} \end{array} \right\| \quad \left\| \begin{array}{ccc} 0 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & -1 \\ 1 & 1 & 1 \end{array} \right\| ;$$

$$2) \quad \left\| \begin{array}{ccc} \frac{2}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \\ -\frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \\ -\frac{1}{3} & -\frac{2}{3} & \frac{1}{3} \end{array} \right\| \quad \left\| \begin{array}{ccc} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 \end{array} \right\| .$$

Соответственные определители:

$$\frac{1}{27} \begin{vmatrix} 1 & 2 & 1 \\ -2 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \end{vmatrix} = \frac{9}{27} = \frac{1}{3}$$

$$0 + 1 + 1 - 0 + 1 + 0 = 3$$

$$\frac{1}{27} \begin{vmatrix} 2 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \\ -1 & -2 & 1 \end{vmatrix} = \frac{9}{27} = \frac{1}{3}$$

$$1 + 1 + 0 + 0 + 0 + 1 = 3.$$

Ковариантные преобразования индексов:

$$H = \frac{1}{3}h + \frac{2}{3}k + \frac{1}{3}l, \quad H = \frac{2}{3}h + \frac{1}{3}k + \frac{1}{3}l,$$

$$K = -\frac{2}{3}h - \frac{1}{3}k + \frac{1}{3}l, \quad K = -\frac{1}{3}h + \frac{1}{3}k + \frac{1}{3}l,$$

$$L = \frac{1}{3}h - \frac{1}{3}k + \frac{1}{3}l, \quad L = -\frac{1}{3}h - \frac{2}{3}k + \frac{1}{3}l.$$

$$\begin{aligned} h &= L - K, & h &= H - K, \\ k &= H - L, & k &= K - L, \\ l &= H + K + L, & l &= H + K + L. \end{aligned}$$

Контравариантные преобразования координат точек:

$$\begin{aligned} X &= y + z, & X &= x + z, \\ Y &= z - x, & Y &= y + z - x, \\ Z &= x - y + z, & Z &= z - y, \\ x &= \frac{1}{3}X - \frac{1}{3}Y + \frac{1}{3}Z, & x &= \frac{2}{3}X - \frac{1}{3}Y - \frac{1}{3}Z, \\ y &= \frac{2}{3}X - \frac{1}{3}Y - \frac{1}{3}Z, & y &= \frac{1}{3}X + \frac{1}{3}Y - \frac{2}{3}Z, \\ z &= \frac{1}{3}(X + Y + Z), & z &= \frac{1}{3}(X + Y + Z). \end{aligned}$$

В курсах рентгеноструктурного анализа показывается, что если гексагональная ячейка (дважды) центрирована по 1-му способу, то отражения возможны лишь для тех плоскостей, индексы которых удовлетворяют (ромбоэдрическому) условию $h - k + l = 3n$. При центрировании по 2-му способу отражения возможны только от плоскостей с $h - k - l = 3n$ (см. рис. 32, а, б).

14 ТРАНСЛЯЦИОННЫХ РЕШЕТОК (РЕШЕТОК БРАВЕ)

Итак, всякий кристалл обладает основным элементом симметрии — решеткой. Новый элемент симметрии накладывает определенные ограничения на ранее известные элементы симметрии и, наоборот, присутствие тех или иных элементов макросимметрии (точечной симметрии) накладывает определенные ограничения на решетку, на ее метрические свойства, которые для нее характерны как для бесконечного элемента симметрии.

Эти взаимные ограничения хорошо нам известны из макрокристаллографии: так, двойные оси могут пересекаться друг с другом лишь под углами 0, 30, 45, 60 и 90°. То же относится к взаимным углам между плоскостями симметрии, а также между плоскостями и двойными ося-

ми. Однако в макрокристаллографии эти ограничения вытекают из недоказуемых постулатов. Полное доказательство этих положений следует из микрокристаллографии, к чему мы сейчас и приступаем.

Весьма часто говорят о той или иной симметрии решетки. Какой решетки? Если обратиться к уже несколько раз фигурировавшей структуре NaCl и приложить решетку к точке, делящей расстояние между какими-либо ближайшими Na и Cl в отношении, например, 2:5, то никакой элемент симметрии всей структуры не будет элементом симметрии для так расположенной решетки, геометрического инструмента для разыскания гомологических точек. Нельзя говорить о симметрии элемента симметрии. Любые оси симметрии: 2-ная, 3-ная, 4-ная, 6-ная и еще более высокого порядка изображаются прямолинейными отрезками. Какие концовки этим отрезкам ни давать (указывающие порядок оси), всякая такая линия (даже полярная) имеет бесчисленное множество проходящих через нее и ей параллельных плоскостей симметрии. Всякая неполярная ось как геометрический образ имеет перпендикулярную к ней плоскость симметрии (и в ней бесчисленное множество перпендикулярных же двойных осей). Но это не значит, что если в кристалле есть 2-ная, 3-ная, 4-ная, 6-ная оси, то обязательно будут и плоскости симметрии, перпендикулярные или параллельные осям. Точно так же и всякая плоскость симметрии как геометрический образ имеет к себе перпендикулярную ось, являющуюся для плоскости как таковой осью симметрии любого порядка, и это опять-таки не значит, что наличие в кристалле плоскости симметрии имеет следствием появление перпендикулярной оси. Но если в кристалле есть ось n -го порядка, то в нем возможна перпендикулярная или параллельная плоскость симметрии и невозможна (если ось одна) плоскость симметрии под каким-либо острым углом. Такие же ограничения накладываются имеющейся в кристалле плоскостью симметрии (если она одна) на возможность появления осей в том же кристалле.

Каждый элемент симметрии, присутствующий в единственном числе¹², допускает существование лишь тех

¹² Единственный (в своем роде) элемент симметрии допускает только такие другие элементы симметрии, которые переводят его в самого себя. Группа однородных элементов симметрии допус-

элементов симметрии, которыми обладает сам он как геометрический образ. Все сказанное относится и к решетке, элементу симметрии, всегда присутствующему в единственном числе, и только с этой точки зрения можно говорить о симметрии самой решетки, о симметрии элемента симметрии, т.е. соответственного геометрического образа. Именно существование решетки позволяет иметь в кристалле только те элементы симметрии, которые характерны для решетки как для геометрического образа. Только для этого нужно приводимое в большей части руководств исследование возможных симметрий решетки как геометрического образа. Так как решетка есть обязательный элемент симметрии любого кристалла, то ни в каком кристалле невозможны элементы, отсутствующие в наиболее симметричных, наиболее богатых симметрией решетках. Из числа возможных для решетки элементов симметрии кристалл может иметь либо все (всю группу операций — элементов симметрии), либо ту или иную часть (ту или иную подгруппу). В большинстве случаев эти возможности совпадают с принадлежностью кристалла в первом случае к голоэдрическому, в остальных к какому-либо гемиздрическому или тетартэдрическому классу одной и той же системы (сингонии).

Идти, однако, подобным образом при выводе возможных комбинаций с бесконечными элементами симметрии вряд ли целесообразно, так же как никогда таким путем не идут при выводе групп макросимметрии.

Основное ограничение, накладываемое решеткой на элементы (макро-)симметрии, — это невозможность осей 5-го, 7-го, 8-го и более высоких порядков. Доказательство чрезвычайно просто по принципу обязательности существования во всякой решетке и во всякой сетке наименьшей трансляции.

кает и такие элементы симметрии, которые переводят одни однородные исходные элементы в другие. Последние, очевидно, должны быть все элементами симметрии координирующего их элемента. Нужно различать между теми элементами симметрии, которых требует данная группа элементов, и теми, которые она допускает. Так, горизонтальная пара взаимно перпендикулярных двойных осей требует третью, к ним перпендикулярную (вертикальную), но лишь допускает вертикальную плоскость симметрии, делящую пополам угол между горизонтальными двойными осями.

Если существует ось n -го порядка, то сразу видно, что при $n \geq 3$ существует и сетка трансляций, перпендикулярных к этой оси. Если исходить из узла, взятого на оси n -го порядка, и провести (рис. 33) из этого узла минимальную перпендикулярную трансляцию, то ось n -го порядка сделает из нее другую такую же под углом $\frac{360^\circ}{n}$, третью, четвертую, ..., n -ю. Выше было показано, что две, даже неравные, самые короткие трансляции не могут иметь между собой угла, меньшего 60° , и, значит, $n = 7$ и выше невозможны. При угле между кратчайшими трансляциями, равном 72°

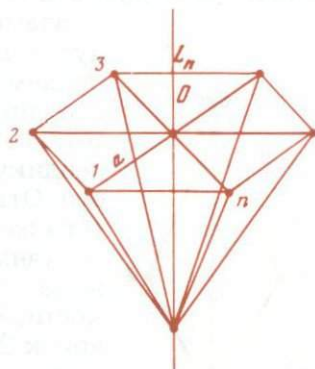


Рис. 33. К доказательству существования узловых сеток, перпендикулярных поворотной оси n -го порядка

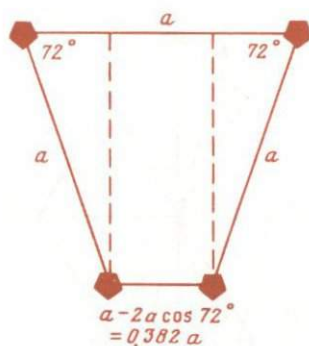


Рис. 34. Иллюстрация невозможности в кристаллической решетке оси пятого порядка

(пятерная ось), мы приходим к рис. 34, на котором появится трансляция более короткая, чем исходные, что и определяет невозможность оси 5-го порядка.

Что касается зеркальных (и инверсионных) осей, то так как нечетные одновременно являются поворотными, а четные порядка n содержат в себе поворотную ось порядка $n/2$, рассмотрению подлежат только 8-ная и 12-ная зеркальная оси. Содержащиеся в обеих 4-ные поворотные оси обеспечивают перпендикулярные трансляции. Наименьшая из них, будучи отложена от какого-либо узла на оси, будет осью размножена и создает правильные 8- и 12-угольники из узлов, в которых сторона меньше радиу-

са; последний же уже взят нами как наименьшая горизонтальная трансляция, и тем самым и 8-ная и 12-ная оси отпадают в решетке и как зеркальные.

Рассмотрим теперь обратные ограничения, т.е. те, которые накладываются на решетку элементами макросимметрии.

Только что было указано, что если в кристалле есть ось порядка выше 2, то в решетке существуют трансляционные сетки, перпендикулярные к этой оси. Для оси же 2-го порядка это видно из следующего рассуждения. Берем две произвольные трансляции и откладываем их от какого-либо узла 1 на 2-ной оси. Этой двойной осью трансляции

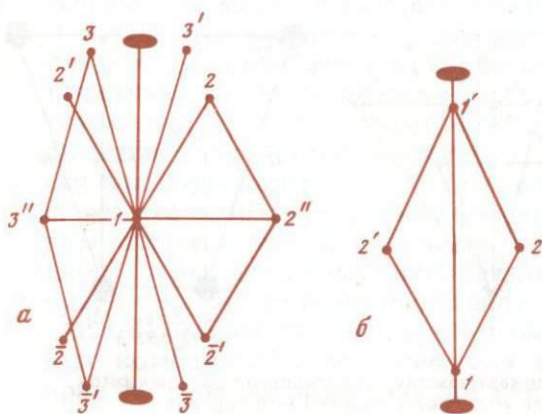


Рис. 35. К доказательству существования трансляций, перпендикулярных (а) и параллельных (б) поворотной оси

с узлами на концах будут повторены, и мы приходим к двум трансляциям $22'$ и $33'$, которые обе будут перпендикулярны к 2-ной оси. Откладывая их от того же узла 1 на оси, получим три узла, лежащие в одной плоскости, перпендикулярной к 2-ной оси, и потому определяющие нужную плоскую сетку (рис. 35, а). Можно также трансляции 12 и $12'$ продолжить в обратную сторону от узла 1 до узлов $\bar{2}$ и $\bar{2}'$.

Закончив угольник $21\bar{2}'$ до полного ромба, получим трансляцию $12''$, перпендикулярную к двойной оси и сразу отходящую от узла 1. Построив аналогичную трансляцию $13''$, приходим к трем узлам плоской сетки, перпендикулярной к 2-ной оси и проходящей через узел 1 (см. рис. 35, а).

Существуют трансляции, параллельные оси. В случае 2-ной и 4-ной оси это следует из рис. 35, б. Если из точки 2 отложить трансляцию, равную $12'$, а из точки $2'$ трансляцию, равную (а следовательно, и параллельную) 12 , то мы приходим к узлу $1'$ (и, следовательно, к нужной трансляции $11'$), расположенному на $2(4)$ -ной оси.

Если поворотная ось 3-ная, то, взяв на ней узел и отложив из него произвольную трансляцию, с помощью 3-ней оси утроим ее. Три трансляции, равные по величине и одинаково друг к другу наклоненные, определяют ромбоэдр (рис. 36), диагональ которого равна геометрической сумме трех трансляций и является нужной трансляцией, параллельной 3-ней оси.

Если в кристалле есть зеркальная плоскость, то существуют трансляционные сетки, перпендикулярные этой плоскости, и существуют трансляции, параллельные зеркальной плоскости. Берем узел в зеркальной плоскости 1 и из него

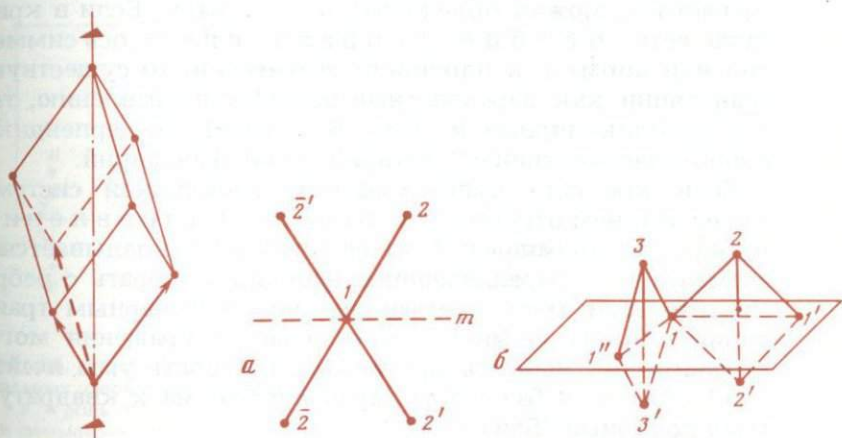


Рис. 36. К доказательству существования трансляций, параллельных тройной оси

Рис. 37. К доказательству существования трансляций, параллельных (а) и перпендикулярных (б) к плоскости симметрии

ведем произвольную трансляцию 12 (рис. 37, а). Плоскость симметрии эту трансляцию повторит с другой своей стороны — 12'. Очевидно, что трансляция 22' будет перпендикулярна к плоскости симметрии. Продолжив трансляцию 12 от узла 1 в противоположную сторону до узла $\bar{2}$ и таким же образом трансляцию 12' до узла $\bar{2}'$, получим трансляции $\bar{2}2'$ и $\bar{2}'2$, равные и параллельные друг другу (т.е. идентичные) и параллельные плоскости симметрии. Повторив те же рассуждения в отношении еще одной некопланарной трансляции 12, получим узлы $\bar{3}'$, $\bar{3}$ и $3'$,

причем трансляция $\bar{3}3'$ или $\bar{3}'3$ будет второй трансляцией, параллельной плоскости симметрии. Откладывая обе эти трансляции из общего произвольного узла, получим нужную сетку.

Построив фигуру $212'$, можно также от узла 2 провести трансляцию, равную $12'$, а от узла $2'$ — трансляцию, равную 12 (см. рис. 37, б), другими словами, дополнить фигуру $212'$ до ромба $121'2'$. Узел $1'$, а также и трансляция $11'$ сразу оказываются в плоскости симметрии. Аналогично строится ромб $131''3'$, приводящий к еще одному узлу $1''$ в той же плоскости.

Две пары теорем, относящиеся к осям и к плоскостям симметрии, можно объединить в одну пару. Если в кристалле есть особое направление — ось симметрии или нормаль к плоскости симметрии, то существуют трансляции как параллельные особому направлению, так и перпендикулярные к нему. В частности, в перпендикулярном направлении существуют сетки трансляций.

Если кристалл принадлежит к триклинной системе, т.е. если в нем отсутствуют особые направления, то никаких ограничений на решетку не накладывает и элементарный параллелепипед необходимо брать с ребрами, равными трем кратчайшим некопланарным трансляциям. Лишь не чисто решеточные соображения могут заставить нас выбрать другие оси (близость угла ячейки к 90° , близость базисного параллелограмма к квадрату и тому подобные "близости").

Если в кристалле одно особое направление: ось 2-го порядка, или нормаль к зеркальной плоскости, или то и другое вместе, т.е. все же только одно особое направление (это три возможности трех классов моноклинной системы), то одной очевидной осью (ребром) элементарной ячейки будет кратчайшая трансляция вдоль единственного особого направления.

За две другие оси (ребра) должны быть выбраны кратчайшие трансляции во всегда существующей перпендикулярной сетке. Выше было показано, что в таком базисном параллелограмме уже не может быть никаких добавочных (не охваченных вершинами выбранного элементарного параллелограмма) узлов. Иное дело с прямоугольниками в боковых сторонах ячейки, поскольку ни вертикальная (вдоль особого направления) ось, ни две горизонтальные не были выбраны из числа кратчайших во всем кристалли-

ческом пространстве. Здесь возможны дополнительные (не охваченные вершинами выбранного прямоугольника) узлы, и то же относится ко всему объему выбранной прямоугольной ячейки. Легко видеть, однако, что дополнительные (не охваченные вершинами элементарного прямого параллелепипеда) узлы возможны только либо в центре одной из пар боковых граней параллелепипеда, либо в его объемном центре.

Если есть зеркальная плоскость симметрии, то, очевидно, ее можно принять за грань C ячейки, и расположение дополнительных (неохваченных и т.д.) узлов не в средней горизонтальной плоскости элементарной ячейки

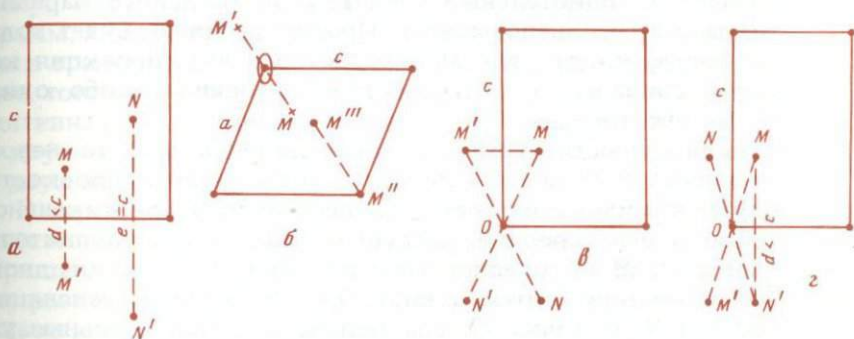


Рис. 38. К доказательству невозможности в прямоугольной сетке дополнительных узлов в точках, не совпадающих с центром прямоугольника

a — роль плоскости симметрии; b — роль двойной оси; v — роль плоскости симметрии при отсутствии двойной оси; z — роль двойной оси при отсутствии плоскости симметрии

приводит к вертикальной трансляции более короткой, чем та самая короткая, которая уже выбрана нами в качестве вертикальной оси (рис. 38, a). В случае же присутствия двойной оси (которую, как указано, мы делаем вертикальной осью) мы приходим к горизонтальной трансляции, размещающейся внутри одного квадранта элементарного параллелепипеда в основании, и, как доказано, более короткой, чем принятые за оси две самые короткие горизонтальные (рис. 38, b). Легко убедиться, что трансляции того и другого сорта будут нужной (равной кратчайшим трансляциям) длины при расположении добавочных узлов только в одной из указанных трех точек. Если налицо только один из двух элементов симметрии, характерных для моноклинной системы, то попадание

дополнительного узла не в указанные возможные положения все же создает более короткие трансляции в направлениях или в сетках, где уже выбраны кратчайшие трансляции. При одной зеркальной плоскости появление более короткой горизонтальной трансляции из произвольного узла иллюстрируется рис. 38, в. В самом деле, если существует дополнительный узел в точке M внутри параллелепипеда, то плоскость симметрии из трансляции OM создаст трансляцию ON . Каждая из этих трансляций, будучи продолжена из точки O в другую сторону, создаст еще два узла M' и N' . Отрезок MM' есть горизонтальная трансляция, которая, будучи отложена от узла O , создаст дополнительный узел внутри базисного параллелограмма, что невозможно. Противоречия не будет только тогда, когда узел M попадает в точку, проекция которой совпадает с центром либо основания, либо одного из его ребер.

Если существует только одна двойная ось, то невозможность попадания дополнительного узла в плоскость, иную, помимо плоскости, пересекающей вертикальное ребро в его середине, следует из рис. 38, г. Дополнительный узел M определяет трансляцию OM , которая двойной осью повторится в виде ON . Продолжая трансляции OM и ON за точку O , мы получаем дополнительные узлы M' и N' . Трансляция MN' не будет меньше выбранной нами наименьшей вертикальной трансляции только в том случае, если узел M лежит в указанной средней плоскости.

Дополнительные (не охваченные вершинами выбранного элементарного параллелепипеда) узлы не могут появиться одновременно во всех трех или даже только в двух из разрешенных положений. В самом деле, если они появятся в центре двух непараллельных боковых граней, то легко видеть, что трансляция, их соединяющая, равна половине диагонали базисного параллелограмма. Тем самым этот параллелограмм оказывается центрированным, что, как выше было указано, невозможно для параллелограмма, построенного на двух кратчайших трансляциях в своей плоскости. Если одновременно заняты центр одной из боковых граней и объемный центр ячейки, то трансляция, соединяющая эти центры, оказывается равной половине горизонтального ребра ячейки, которое уже выбрано нами как самое короткое.

Итак, моноклинные ячейки возможны (при выборе их

осей-ребер по принципу кратчайших трансляций, но с учетом существующей симметрии) четырех видов: 1) примитивная (без дополнительных узлов вне вершин элементарной ячейки), 2) бокоцентрированная по грани, содержащей кратчайшую горизонтальную трансляцию, 3) бокоцентрированная по грани, содержащей вторую по величине горизонтальную трансляцию, 4) объемноцентрированная (центрированная по грани, содержащей третью по величине горизонтальную трансляцию, т.е. короткую диагональ элементарного параллелограмма). Легко видеть, что "топологически" 2-й и 3-й случаи идентичны, а 4-й случай можно привести к случаю, топологически идентичному 2-му, если в горизонтальной сетке выбрать параллелограмм, построенный на диагонали и на одной из кратчайших трансляций. Поэтому говорят, что существуют лишь две топологически различные моноклинные ячейки: примитивная P и бокоцентрированная B . Последняя возможна в двух аспектах: центрированном I и бокоцентрированном в двух вариантах B и C .

В случае двух взаимно перпендикулярных (четных) осей направлений, как показывают простейшие теоремы, в кристалле обязательно существует третье (четное) особое направление, перпендикулярное к обоим первым. В трех классах ромбической системы, вдоль каждого из трех осей направлений (т.е. двойной оси или нормали к зеркальной плоскости), можно выбрать за ось-ребро элементарной ячейки кратчайшую трансляцию в этом направлении и, исходя из произвольного начального узла, получить элементарную ячейку в форме прямоугольного параллелепипеда. Беря кратчайшие трансляции вдоль двух взаимно перпендикулярных направлений, мы не можем ругаться за то, что они будут вообще кратчайшими трансляциями в соответствующей плоскости (сетке трансляций), а тем более во всей решетке. Совершенно аналогично случаю моноклинных решеток и для ромбических решеток единственными возможными положениями для дополнительных (не охваченных вершинами элементарного параллелепипеда) узлов будут центры каждой из трех прямоугольных граней ячейки и, кроме того, объемный центр элементарной ячейки — прямоугольного параллелепипеда, который в этом случае определяется однозначно.

Если дополнительных (неохваченных) узлов нет вовсе, то ячейка примитивная (P). Если центрирована только

одна грань, то ячейка базо- или бокоцентрированная (C , A или B). Если центрированы две непараллельные боковые грани, то легко видеть, что тем самым создается трансляция, равная половине диагонали третьей непараллельной грани, и ячейка оказывается всесторонне (по всем трем граням) центрированной (F). И наконец, возможна объемноцентрированная ячейка (I). По соображениям, которые изложены при описании моноклинных ячеек, элементарный параллелепипед не может быть одновременно C (A , B) и I или I и F . И точно так же при условии сохранения прямоугольности осей мы не можем свести случай I к C (A , B)

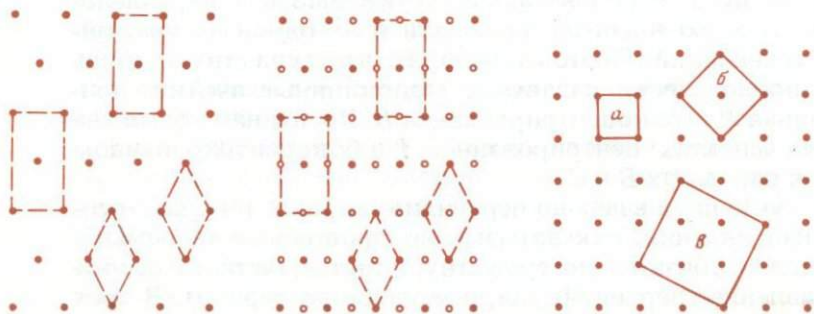


Рис. 39. Различные элементарные ячейки базоцентрированной решетки

I — с ромбом в основании; II — с центрированным прямоугольником в основании

Рис. 40. Различные элементарные ячейки гранецентрированной ромбической решетки

Черные кружки отвечают узлам в основании элементарной ячейки, светлые — на середине высоты

Рис. 41. Различные элементарные квадраты тетрагональной сетки

a — примитивный; b — центрированный; e — четырежды центрированный

или случай F к I . Но при желании (рис. 39) можно заменить базоцентрированную ячейку C на примитивную с основанием не прямоугольным ($a \neq b$, $\gamma = 90^\circ$), а ромбическим ($a = b$, $\gamma \neq 90^\circ$) и аналогично всесторонне центрированная ячейка может быть заменена на объемноцентрированную с основанием — примитивным ромбом (рис. 40).

Необходимо еще и еще раз подчеркнуть, что в каждом из этих двух случаев решетка остается одна и та же, но

только мы имеем возможность по-разному выбрать элементарные параллелепипеды — либо более простые (меньшие) с ромбом в основании, либо более крупные, но зато с прямоугольниками в основании, что всегда облегчает все нужные расчеты. Заметим, однако, что симметрия двух видов ромбических ячеек на рис. 39 и 40 остается одинаковой.

В тетрагональной симметрии характерно существование одного главного особого направления (4-ная ось, зеркальная или поворотная, с возможной перпендикулярной главной плоскостью симметрии). В трех классах тетрагональной системы не существует особых направлений в плоскости, перпендикулярной к главному направлению, но если в этой плоскости какая-либо трансляция будет выбрана нами за ось ячейки, то обязательно будет существовать трансляция равной длины, но под углом 90° . Главное особое направление (ось 4 или $\bar{4}$) определяет одну ось элементарной ячейки, за которую принимаем соответствующую кратчайшую трансляцию. В перпендикулярной сетке за оси x и y выбирают две наиболее короткие горизонтальные трансляции, взаимно перпендикулярные и потому взаимно равные (рис. 41, a). Ячейка, таким образом, имеет форму квадратной прямоугольной призмы. Поскольку мы выбрали за стороны основного квадрата кратчайшие трансляции, то этот квадрат не может быть центрированным. Не могут быть центрированы и боковые грани элементарной квадратной призмы, ибо из центрированности одной из них (по закону 4-ной оси) вытекает центрированность другой боковой грани, а выше было показано, что две центрированные боковые грани делают центрированной и третью грань, т.е. основание элементарной призмы. Последнее невозможно, если за горизонтальные оси выбраны кратчайшие трансляции в плоскости. Нет, однако, причин нашему элементарному параллелепипеду не быть объемноцентрированным. Таким образом, возможны две тетрагональные решетки Браве: примитивная P и объемноцентрированная I при условии, что мы исходим из кратчайших вертикальных и кратчайших горизонтальных трансляций.

В трех рассматриваемых классах тетрагональной системы ($C_4 = 4$, $S_4 = \bar{4}$, $C_4h = \frac{4}{m}$) окончательное фиксирова-

ние кратчайшей горизонтальной трансляции невозможно из внешней формы кристалла и требует рентгеноструктурного анализа. По внешнему облику кристалла первые исследователи часто принимали за направление горизонтальных осей, например, вторые по величине горизонтальные трансляции, т.е. (рис. 41, б) диагонали примитивного (с точки зрения установленной решетки) элементарного квадрата. Построенный на этих вторых по величине трансляциях квадрат будет центрированным, а полная ячейка будет базоцентрированной C , если "истинная" наиболее простая из возможных ячеек была примитивной, и будет всесторонне центрированной F , если "истинная" ячейка объемноцентрированная I .

Таким образом, в тетрагональной системе возможны и решетки C и F , но они всегда могут быть сведены к более простым P и соответственно I . Выбор более простой элементарной ячейки обязателен для микрокристаллографа, но не обязателен для кристаллографа-минералога, основывающего свое описание кристалла на внешнем его облике и выбирающего свои оси по каким-либо остановившим его внимание внешне характерным направлениям в кристалле.

Может случиться, что исследователем (не структурщиком) выбраны за основные и еще более длинные горизонтальные трансляции, например третьи по величине (рис. 41, в). Тогда соответствующая "элементарная", но не наименьшая ячейка окажется четырежды центрированной по основанию, если исходить из примитивной, и еще более сложной, если исходить из объемноцентрированной ячейки. Подобные случаи весьма редки (хотя и имели место), и потому буквенных названий для таких сложных ячеек не существует.

Случаи, подобные последнему разобранному, невозможны в остальных четырех классах тетрагональной системы

$(D_{2d} = \bar{4}2m, C_{4v} = 4mm, D_4 = 422, D_{4h} = \frac{4}{m}mm)$. В этих

классах, помимо единственного главного особого направления (4-ная ось, поворотная, или зеркальная), есть еще четыре особых направления в плоскости, перпендикулярной главному направлению. Они соответствуют горизонтальным дигирам или нормальям к вертикальной плоскости симметрии и попарно взаимно перпендикулярны, при-

чем одна пара составляет угол 45° с другой парой. Легко видеть, что всегда с одной парой особых горизонтальных направлений совпадут кратчайшие трансляции, а с другой — вторые по величине (среди горизонтальных). Для структурщика кажется обязательным выбор в качестве осей именно первой пары особых направлений, и потому он предпочитает говорить о возможности только двух тетрагональных трансляционных решеток, но в описательной минералогии мы часто встречаемся с осями, отвечающими второй возможности. Чтобы не быть неправильно понятым кристаллографами-минералогами, структурщик должен быть готов свое описание структуры в простейших тетрагональных ячейках P и I перевести на язык ячеек C и F . Это учтено в современных структурных справочниках, где полная характеристика каждой пространственной группы симметрии с решеткой P параллельно предлагается и в решетке C , и точно так же каждая тетрагональная группа с решеткой I параллельно описывается в решетке F .

Не допускать здесь недоразумений особенно важно для групп класса $D_{2d} = \overline{4}2m$ с зеркальной 4-ной осью, где два особых горизонтальных направления представлены двойными осями, а другие два — нормальными к плоскостям. Кристаллографы-минералоги по традиции принимают за оси x и y двойные оси. Структурный анализ, однако, обнаружил, что во многих случаях кратчайшие трансляции все же идут вдоль нормалей к плоскостям симметрии, и если нежелательно иметь конфликт с описательной кристаллографией, то структурщик должен вести описание ячейки в этих случаях, исходя из аспекта C и аспекта F , вместо кажущихся ему естественными аспектов P и I двух и только двух топологически различных тетрагональных решеток.

В кубической системе всегда имеются три главные взаимно перпендикулярные особые направления, причем они связаны друг с другом четырьмя тройными осями, которые переводят любое в два других. За оси ячейки естественно выбирать кратчайшие и одинаковые по величине трансляции вдоль главных особых направлений. Снова такой (не по принципу вообще кратчайших трансляций) выбор осей оставляет возможность для дополнительных узлов в центрах граней и в центре ячейки. Кубическая симметрия не позволяет иметь дополнительный узел в центре

только одной грани, и потому три возможных трансляционных кубических ячейки будут P , F и I .

В гексагональной системе (включая тригональную и ромбоэдрическую подсистемы) всегда имеется одно особое главное направление (шестерная или тройная ось), и любое горизонтальное направление во всех своих особенностях действием вертикальной оси (безразлично, шестерной или тройной) будет повторено еще два раза. В классах, где особые горизонтальные направления отсутствуют ($C_3 = 3$, $C_{3i} = \bar{3}$, $C_{3h} = \frac{3}{m} = \bar{6}$, $C_6 = 6$, $C_{6h} = \frac{6}{m}$), за горизонтальные оси необходимо брать кратчайшие трансляции в горизонтальной сетке; за вертикальную ось принимаем, конечно, кратчайшую трансляцию в вертикальном направлении, т.е. вдоль 6(3)-ной оси. Если в такой ячейке не будет дополнительных (не охваченных вершинами построенной элементарной ячейки) узлов, то имеем примитивную гексагональную ячейку P .

Если в гексагональной ячейке (с ромбом в основании) имеется 6-ная ось или горизонтальная плоскость симметрии, то такая ячейка есть частный случай моноклинной ячейки, и потому добавочные узлы в ней кажутся возможными лишь в объемном центре либо в центрах боковых граней. 6-ная ось, однако, требует узлов в обоих положениях, что невозможно. При наличии горизонтальной плоскости симметрии таков же эффект 3-ной оси: из узла в центре она выводит (рис. 42) узлы на боковых гранях соседних ячеек, которые, будучи перенесены трансляциями в исходную ячейку, снова создают трансляции короче кратчайших. К тому же результату мы придем, если будем исходить из "добавочных" 3-ных осей, находящихся в центрах двух треугольников — половин ромба (рис. 43). Если в группе симметрии 3-ная ось без перпендикулярной плоскости симметрии, то "моноклинная" обязательность нахождения дополнительных узлов на половине высоты ячейки отпадает, но существование добавочных 3-ных осей в центрах треугольников — половин элементарного ромба — делает возможными дополнительные узлы лишь на этих 3-ных осях, т.е. на вертикалях, проходящих через центры тех двух треугольников, на которые разбивается элементарный ромб в основании ячейки. Легко видеть, что возникающие при этом горизонтальные трансляции (между данным дополнительным узлом и аналогичным в сосед-

ней элементарной ячейке) будут равны стороне ячейки. За счет возникающих трансляций дополнительные (неохваченные) узлы будут в обеих треугольных призмах, на которые делится элементарная ячейка, но они не могут находиться на одинаковом уровне, поскольку расстояние между ними в этом случае было бы равно $\frac{a}{\sqrt{3}} < a$. Высота

дополнительного узла должна быть такова, чтобы он, будучи повторен одной или еще большим числом косых трансляций из начала ячейки, попадал в один из узлов в вершинах основной ячейки. Легко видеть, что число повто-

рений есть три: от начала до ближайшей вертикали (через центр треугольника), от 1-й вертикали до 2-й и от 2-й до противоположного (начала) вертикального ребра ячейки. Всем условиям удовлетворяет расположение дополнительных узлов на высоте $1/3$ в одной половине ячейки и на

высоте $2/3$ во второй половине. Гексагональные ячейки, таким образом, могут быть только дважды центрированными и по объему. Соответственный тип ячейки обычно обозначают буквой R . Еще раз останавливаемся на том, что дважды центрированные гексагональные ячейки невозможны при шестерных поворотных осях, ибо такая шестерная ось повторила бы дополнительные узлы на одном уровне в каждой из половинок элементарной ячейки, т.е. привела бы к горизонтальным трансляциям более кратким, чем кратчайшие.

Невозможны дважды центрированные ячейки и при наличии горизонтальной зеркальной плоскости. Они точно так же повторили бы дополнительные узлы в верхней и в нижней половине каждой треугольной призмы и снова разместили бы эти узлы внутри ячейки на одном и том же уровне, т.е. на расстояниях короче кратчайших. Легко также видеть, что при этом, кроме того, возникает вертикаль-



Рис. 42. Иллюстрация невозможности центрированных по базису или по объему гексагональных решеток

Рис. 43. К доказательству невозможности центрированных гексагональных ячеек

ная трансляция, равная трети выбранной ранее кратчайшей вертикальной. Впрочем, выше мы вывели эту невозможность, исходя из того, что гексагональная ячейка с горизонтальной плоскостью симметрии является частным случаем моноклинной ячейки.

Комбинация тройной оси с перпендикулярной плоскостью симметрии нередко называется инверсионной шестерной осью, и, таким образом, дважды центрированные гексагональные ячейки невозможны при шестерных поворотных или инверсионных осях, но возможны при шестерных зеркальных осях.

Если есть симметричные реперы (особые направления) для горизонтальных осей в виде горизонтальных дигир или нормалей к вертикальным плоскостям симметрии, то опять-таки нетрудно показать, что в гексагональной решетке с этими реперами должны совпадать либо кратчайшие горизонтальные трансляции, либо вторые по величине, т.е. длинные диагонали элементарного ромба (короткие диагонали в ромбе с углом 120° всегда равны сторонам и тождественны последним по закону тройной оси).

Исходя из решетчатого строения кристалла, желательнее было бы иметь горизонтальными осями кратчайшие трансляции, но минералогически-кристаллографическая традиция требует, чтобы при наличии лишь трех горизонтальных реперов оси брались вдоль этих реперов (по двойным осям или по нормалям к вертикальным плоскостям симметрии). Если с этими направлениями совпадают не кратчайшие трансляции, а вторые по величине горизонтальные, то при традиционном выборе осей элементарный ромб становится **д в а ж д ы б а з о ц е н т р и р о в а н н ы м**, хотя ясно, что это будет только другой аспект топологически единственной примитивной гексагональной трансляционной сетки. Этот аспект принято обозначать буквою *H* (рис. 44).

В гексагональной системе таких классов только с одной тройкой особых горизонтальных направлений — три $(C_{3v} = 3m, D_3 = 32, D_{3d} = \bar{3}\frac{2}{m})$. В первом имеются три нормали к вертикальным плоскостям симметрии, во втором — три дигиры и в третьем одновременно присутствуют и совпадают и те и другие. Здесь возможны обе гексагональные решетки *P* и *H*; это значит, что примерно в половине

примитивных групп с кратчайшими трансляциями совпадают особые направления, а в другой половине они совпадают со вторыми по величине горизонтальными трансляциями, и потому три пары таких пространственных групп симметрии (по паре из каждого класса) приходится описывать в аспекте H , если желательнее удовлетворить правилам минералогической кристаллографии. В классе $D_{3h} = \frac{3}{m} m 2 = \bar{6} m 2$ шесть несовпадающих особых направлений:

тройка дигир и тройка нормалей к вертикальным плоскостям. Минералогическая традиция совмещает оси ячейки

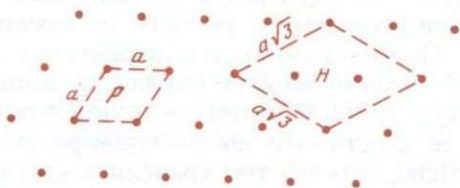


Рис. 44. Примитивный (P) и дважды базоцентрированный (H) параллелограмм гексагональной сетки

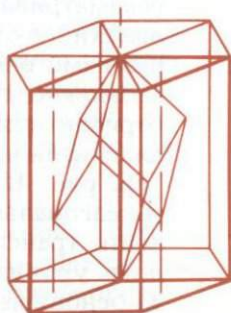


Рис. 45. Элементарная ячейка дважды центрированной гексагональной решетки и соответствующая ей ромбоэдрическая ячейка

с нормальными к плоскостям, что отмечается положением символа m на первом месте после вертикальной оси. Если с этим направлением совпадает длинная трансляция, то естественно переставить в символе букву m и цифру 2, т.е. переписать символ в виде $\bar{6} 2 m$. Следуя минералогической традиции, однако приходится сохранить порядок $\bar{6} m 2$, и тогда для указания, что сейчас оси ячейки идут по длинным диагоналям примитивного ромба, пишем $H \bar{6} m 2$. Дважды центрированная ячейка R в этом последнем классе симметрии невозможна из-за горизонтальной плоскости симметрии (шестерной инверсионной оси).

При поворотных шестерных осях, если есть особые горизонтальные направления, то их всегда две тройки

разного сорта, но одного наименования: либо дигиры, либо нормали, либо совместно и те и другие. С одной из троек совпадают кратчайшие трансляции, а с другой — вторые по величине трансляции (a и $a\sqrt{3}$). Таким образом, всегда без нарушения минералогических правил можно выбрать за оси кратчайшие трансляции и иметь ячейку в аспекте P . Ячейку H нужно иметь в виду для тех случаев, когда минералоги в прошлом не угадали, какая из двух возможных троек правильная. Решетка R здесь невозможна.

Решетку R обычно называют ромбоэдрической. В случае ромбической базоцентрированной решетки с $a \neq b \neq c$, но с углами $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ и с двумя узлами часто удобно рассматривать решетку, построенной на основе меньшей ячейки (с одним узлом) с ромбом в основании и с двумя равными осями $a = b \neq c$ и $\alpha = \beta = 90^\circ$, но с $\gamma \neq 90^\circ$. Эта возможность определяется наличием в прямоугольной горизонтальной сетке двух равных трансляций (половины диагонали прямоугольника), но зато не самых коротких (ср. рис. 42). Подобно этому, и в дважды центрированной гексагональной ячейке можно из начала координат провести трансляции в три ближайшие точки, лежащие на первом уровне, и считать эти некопланарные трансляции за основные. Ясно, что эти три трансляции не всегда будут наименьшими, но зато все они будут равны между собой. Если их принять за оси и закончить соответствующий параллелепипед, то (рис. 45) последний окажется ромбоэдром $a_{rh} = b_{rh} = c_{rh}$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$. В этом ромбоэдре узлы располагаются только по вершинам, т.е. это будет примитивная элементарная ячейка.

По этой характерной особенности дважды центрированной гексагональной ячейки и соответствующая решетка обычно называется ромбоэдрической.

Подобно тому с чем мы встретились при описании тетрагональных решеток (а также гексагональных без горизонтальных реперов), оси, определенные по внешним признакам кристалла, могут привести не только к решеткам P и H , но и к более сложным, не имеющим особого обозначения.

Легко подсчитать, что в предыдущем изложении, с учетом симметрии, т.е. с условием (максимального) совпадения симметрии ячейки с точечной симметрией самого кристалла, было установлено 14 топологически различных трансляционных решеток (решетки Браве). Точнее гово-

ря, при наиболее естественном выборе элементарной ячейки, а именно при таком, когда оси-ребра ячейки совпадают с особыми, и прежде всего с главными особыми направлениями решетки (системы) и равны кратчайшим трансляциям в этих направлениях, мы приходим к шести и только шести¹³ принципиально различным (по числу и качеству степеней свободы для параметров $a, b, c; \alpha, \beta, \gamma$) ячейкам. Выбранные таким образом ячейки, однако, не всегда будут пустыми — примитивными, т.е. в них возможны узлы, помимо вершин элементарной ячейки, также и внутри ее за счет не учтенных при выборе осей ячейки самых коротких возможных трансляций. Учет этих возможностей приводит для каждого из шести геометрически различных элементарных параллелепипедов к одному, двум, трем, четырем, но к совершенно определенному числу случаев из тех, которые были выше обозначены буквами P, A, B, C, I, F и R , а всего к 14 топологически различным случаям, но некоторые из них возможны в разных аспектах.

Внешне эти 14 решеток Браве выразятся в том, что при стандартном — в соответствии с наружной, гониометрической симметрией кристалла — выборе элементарной ячейки мы только для шести решеток получим примитивные параллелепипеды с узлами исключительно в вершинах; для восьми же решеток параллелепипеды будут иметь ("дополнительные") узлы и не в вершинах, а именно будут различным образом центрированы. Число "дополнительных" узлов может быть только один, два и три.

Подробный анализ привел нас к топологически одному триклинному элементарному параллелепипеду P , но обычно говорят об одной триклинной решетке P , возможной также в аспектах A, B, C, F и I и еще более сложных. Моноклинных элементарных параллелепипедов — моноклинных решеток две — P и C . (Последняя достаточно часто берется в аспекте I , а обе моноклинные решетки — и в более сложных аспектах.) Ромбических решеток четыре — P, C, F, I (вторая решетка возможна и в примитивном аспекте

¹³ Седьмой примитивной ячейкой (и соответствующей решеткой) считают ромбоэдрическую. Легко, однако, видеть, что она не удовлетворяет вышепоставленным требованиям — в ней нет ни ребра, параллельного главному особому (одиночному!) направлению, а именно 3-ней оси (см. рис. 45), ни ребер, параллельных особым направлениям—дигирам.

с ромбом в основании ячейки, и то же относится к третьей решетке, которая возможна в объемно-центрированном аспекте с ромбом в основании вместо центрированного прямоугольника). Тетрагональных решеток две — P и I (для первой возможен аспект C , а для второй — F ; в классах без горизонтальных реперов возможны и еще более сложные аспекты). Кубических решеток три — P , F и I — без возможности какого-либо иного аспекта (если не снизить симметрии). Наконец, гексагональных решеток две — P и R , но для первой из них весьма часто почти обязателен аспект H .

О ПРОИЗВОДНЫХ ОТ РЕШЕТКИ ЭЛЕМЕНТАХ СИММЕТРИИ

При взаимодействии, сочетании решетки как элемента симметрии с любым другим элементом симметрии, принадлежащим как к числу точечных, так и к числу других далее рассматриваемых, во-первых, эти элементы симметрии решеткой, согласно основной ее функции, будут размножены. Приложив решетку к одному какому-либо элементу симметрии (с которым решетка согласована по ранее установленным принципам такого согласования), мы увидим аналогичные и параллельно расположенные элементы симметрии во всех узлах решетки, но, кроме того (подобно тому, что имеет место при сочетании элементов симметрии в макрокристаллографии), найдем и отличные — производные — элементы симметрии, не тождественные с исходными, в числе их и некоторые новые, неизвестные в элементарной (макро)кристаллографии.

Кристаллографические группы симметрии являются частными случаями групп из общей теории "абстрактных" групп. Основная теорема в теории групп состоит в том, что в любой группе произведение двух ее элементов, в частности операций симметрии, есть также операция симметрии из той же группы с оговоркой, что эта новая производная операция симметрии (в кристаллографии мы для простоты обычно говорим вместо "операция" "элемент симметрии") способна существовать (в другой группе) и самостоятельно, без порождающих ее двух

операций. Так, если имеются две операции отражения в плоскостях со взаимным углом 45° (мы обычно говорим, что имеем две плоскости симметрии под углом 45°), то существует и операция, равная произведению двух отражений, а именно поворот на 90° вокруг линии пересечения двух плоскостей. Обычно мы упрощенно говорим, что две плоскости симметрии под углом 45° порождают в линии их пересечения 4-ную ось. Порождающие плоскости симметрии могут исчезнуть, а их произведение — 4-ная ось — сохранится. Помимо класса дитетрагональной пирамиды с плоскостями симметрии под углом 45° и, следовательно, с осью 4-го порядка, существует класс тетрагональной пирамиды с одной только осью симметрии 4-го порядка.

Точно так же если в некоторой группе есть ось 4-го порядка и перпендикулярная к ней плоскость симметрии, то в этой же группе существует и их произведение — зеркальная ось 4-го порядка. Так, на стереографической

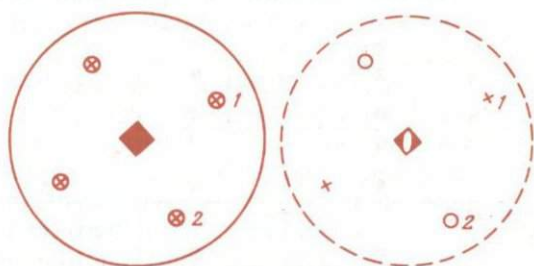


Рис. 46. Стереографическая проекция кристалла с 4-ной осью и перпендикулярной плоскостью симметрии

Рис. 47. Стереографическая проекция кристалла с 4-ной зеркальной осью

проекции (рис. 46) этого класса крестик 1 и кружок 2 связаны друг с другом зеркальной осью 4-го порядка, хотя в элементарных руководствах при описании симметрии этого класса зеркальная ось обычно и пропускается как "поглощающаяся" поворотной осью 4-го порядка. Но ведь в только что рассмотренных классах тетрагональной и дитетрагональной пирамиды была поворотная 4-ная ось, но не было зеркальной оси того же порядка. По основному положению порождающая ось и плоскость могут исчезнуть, но их произведение — зеркальная ось 4-го порядка — сохранится. Помимо класса тетрагональной бипирамиды, существует класс тетрагонального тетраэдра, стереографическая проекция которого показана на рис. 47.

Обращаемся к сочетанию бесконечного элемента симметрии — решетки — с плоскостью симметрии. Согласно

ранее сказанному параллельно плоскости симметрии тянутся трансляции и даже целые сетки трансляций. На рис. 48, *a* плоскость симметрии перпендикулярна оси *x* ячейки. Есть взять произвольную точку 1, то за счет плоскости симметрии мы получим точку 2, за счет же трансляции вдоль оси *y* получим из точки 1 точку 3 и далее 5, 7 и т.д., а из точки 2 — точки 4, 6, 8 и т.д.

Как перейти от точки 1 к точке 4? Обычно отвечают: двумя последовательными операциями — отражением в зеркальной плоскости (с "временной" задержкой в точке 2) и затем трансляцией. Но кристаллографические группы являются частными случаями математических

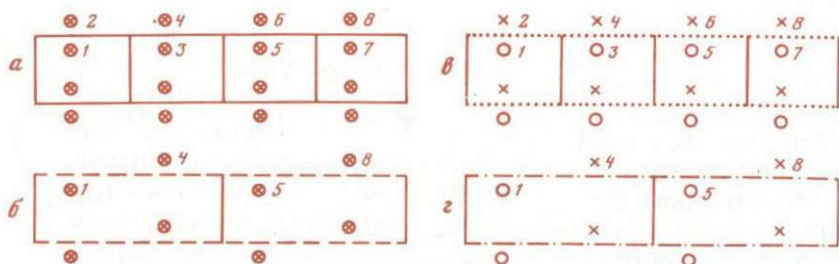


Рис. 48. Схема возникновения различных плоскостей скользящего отражения

a — зеркальная плоскость симметрии; *b* — плоскость симметрии с горизонтальным скольжением; *в* — с вертикальным скольжением; *z* — со скольжением по диагонали ячейки (клиноплоскость)

групп вообще, в которых результат двух последовательных операций — их произведение — всегда рассматривается как самостоятельная операция, вполне подобная и равноправная с операциями, ее породившими. В данном случае производной операцией является скользящее отражение. Пока в группе существует "настоящее" зеркальное отражение и трансляция *b*, мы склонны не замечать этой производной операции — скользящего отражения и соответствующего элемента симметрии — скользящей плоскости, которая как бы растворяется в зеркальной плоскости, совершенно подобно тому, как кристаллографы не склонны при наличии 4-ной поворотной оси замечать растворившуюся в ней зеркальную ось 4-го порядка.

Но зеркальная плоскость может исчезнуть, могут исчезнуть и трансляции, а произведение этих операций может сохраниться. Вызывает недоумение, как могут исчезнуть

трансляции, ведь существование их — основное свойство кристаллического вещества. Исчезнуть совсем они не могут, но могут стать в два раза более длинными, и мы приходим к рис. 48, б, в котором сохранились лишь точки 1, 5 и т.д. и соответственно 4, 8 и т.д. Как видим, исчезла зеркальная плоскость и точно так же исчезли трансляции b , но сохранились трансляции $2b$ и сохранилось произведение прежде существовавших зеркальной плоскости и коротких трансляций b в виде скользящей плоскости с переносом b (штриховая линия).

Скользящая плоскость, характерная для бесконечных решеток, имеет числовой параметр b , устанавливаемый экспериментально, как это и подобает бесконечному элементу симметрии.

При двукратном повторении операции отражения в скользящей плоскости два последовательных отражения взаимно уничтожаются и останется одно поступание (трансляция). Отсюда видно, что скользящий — поступательный — элемент в скользящей плоскости всегда должен быть равен половине существующей трансляции.

Крестиками и кружочками мы, как обычно, обозначаем (гомологичные) точки на разных уровнях. На рис. 48, а и б это точки из двух проектирующихся друг на друга (в перпендикулярном к плоскости чертежа направлении) ячеек. Разбирая совершенно аналогичным образом связь между крестиком 1 и кружком 2, мы найдем, что эта связь есть скользящая плоскость с вертикальным скольжением. Снова могут исчезнуть зеркальная плоскость и вертикальная трансляция (станет в два раза длиннее), но сохранится их произведение — плоскость с вертикальным скольжением. Если на рис. 48, б плоскость с горизонтальным скольжением мы изображали штриховой линией (штрихи горизонтальны и параллельны плоскости чертежа), то плоскость с вертикальным скольжением естественно изображать пунктирной линией (теперь "штрихи" перпендикулярны плоскости чертежа) (рис. 48, в).

Связующей между крестиком 1 и кружком 4 является плоскость с косым скольжением (имеющим и горизонтальную компоненту, и вертикальную). Чтобы она проявилась в чистом виде, помимо зеркальной плоскости, должны исчезнуть (увеличиться вдвое) трансляции, и горизонтальная и вертикальная, и мы приходим к рис. 48, г, на котором "клиноплоскость" показана штрихпунктиром.

На рис. 49, *a* изображена в решетке ось 4-го порядка, совпадающая с осью *c* элементарной ячейки. Дана часть целой решетки высотой в 5 элементарных ячеек. Из точки 1 ось 4-го порядка порождает точки 2, 3, 4. Трансляции вдоль оси *c* эту четверку повторяют на нашем рисунке еще четыре раза. Эти четверки помечены теми же цифрами с соответствующим числом штрихов. Переход от точки 1 к точке 2' осуществляется двумя последовательными операциями: поворотом вокруг оси 4-го порядка и затем трансляцией вдоль оси *c*. Произведение этих двух операций можно назвать винтовым поворотом вокруг оси L_4 ,

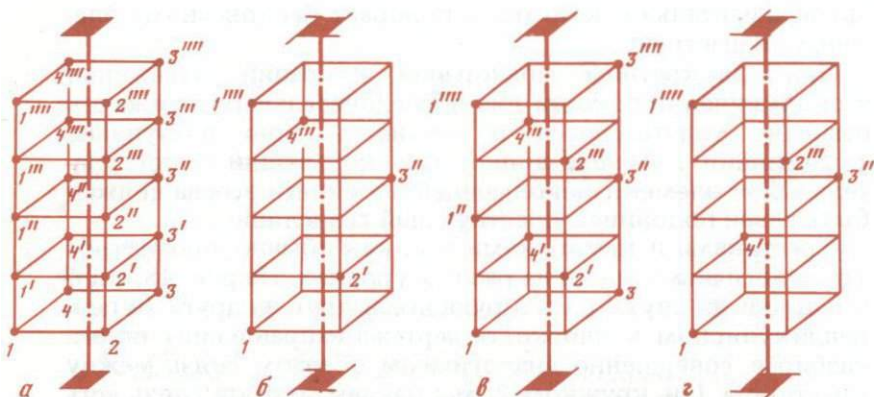


Рис. 49. Возникновение 4-ных винтовых осей из 4-ной поворотной

a — 4-ная поворотная ось; *б* — однозаходная 4-ная винтовая ось — правая (4_1); *в* — левая ($4_{-1} = 4_3$); *г* — двухзаходная 4-ная винтовая ось (4_2)

и последняя, будучи поворотной осью 4-го порядка, одновременно является и винтовой осью того же порядка. Этого мы склонны не заметить при наличии поворотной оси и коротких трансляций, но вынуждены будем ее признать, когда поворотная ось исчезнет и одновременно исчезнет трансляция, их же произведение сохранится. Исчезновение трансляций снова нужно понимать не как полное их исчезновение, но как увеличение их длины вчетверо, что и изображено на рис. 49, *б*.

Не обязательно, чтобы при проявлении 4-ной винтовой оси минимальная трансляция увеличилась в четыре раза. Она может увеличиться только в два раза, и мы приходим к рис. 49, *в*, на котором, помимо винтовой оси 4-го поряд-

ка, от исходной поворотной оси сохранилась еще и входящая в нее 2-ная поворотная ось. Легко видеть, что в этом случае винтовая ось 4-го порядка оказывается двухзаходной — с двумя витками. В поворотную ось входят в качестве ее "делителей" не только правая винтовая ось, показанная на рис. 49, б, но и левая, показанная на рис. 49, г, к которому объяснение можно считать излишним.

Аналогичным образом могут быть проявлены винтовые оси 2-го, 3-го и 6-го порядков, и притом как однозаходные, так и многозаходные. Четвертый поворот вокруг винтовой оси 4-го порядка (4) на рис. 49, б приводит узел $1'''$ в положение точно (по вертикали) над исходным узлом 1. Узлы 1 и $1'''$ оказываются связанными трансляцией. Таким образом, "исчезновение" трансляции не должно быть более чем увеличением ее длины вчетверо. "Ход" же винтовой однозаходной оси 4_1 есть одна четверть сохранившейся трансляции.

Вновь выведенные элементы симметрии — скользящие плоскости и винтовые оси — необходимо согласовать с прежними элементами симметрии, и прежде всего с решеткой.

Доказательство невозможности однозаходных винтовых осей порядка 5, 7, 8 и выше совершенно таково же, как и для соответственных поворотных осей, и сводится к невозможности существования трансляции меньшей, чем наименьшая. В самом деле, если существует винтовая ось n -го порядка, то (рис. 50), взяв какой-либо узел $0'$ на этой оси и еще один произвольный вне оси, мы получим трансляции $0'1$, $0''2$, $0'''3$ и т.д. до $0^{(n)}n$. Все эти трансляции можно отложить от узла 0, и тогда мы придем к n узлам, лежащим в одной плоскости, и далее доказательство становится аналогичным доказательству при поворотных осях.

Существование трансляций, параллельных винтовой оси, вытекает на рис. 50 из самого определения винтовой оси. Существование трансляционных сеток, перпендикулярных к винтовой оси, вытекает из второй части только что рассмотренного построения. Для двойной винтовой оси во избежание недоразумений доказательство ведется исходя не из одного узла вне винтовой оси, но из двух.

С некоторыми затруднениями мы встречаемся при скользящей плоскости. Как и в случае зеркальной плос-

кости, исходим из произвольно взятого узла 1 в самой плоскости и еще одного узла 2 вне плоскости. Скользящая плоскость из трансляции 12 создает трансляцию $1'2'$, которую и откладываем от начального узла 1 (рис. 51). Повторив то же построение в отношении еще одного произвольного узла 3 , приходем к построению, аналогичному тому, которое было приведено для зеркальной плоскости. Некоторая осторожность определяется следующими соображениями. В случае зеркальной плоскости мы исходили из узла 1 и трансляции, соединяющей этот узел с некоторым узлом 2 , и в результате отражения получили трансля-

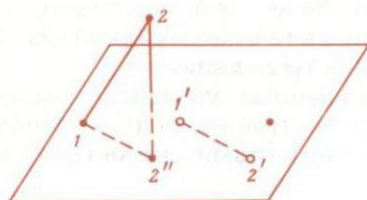
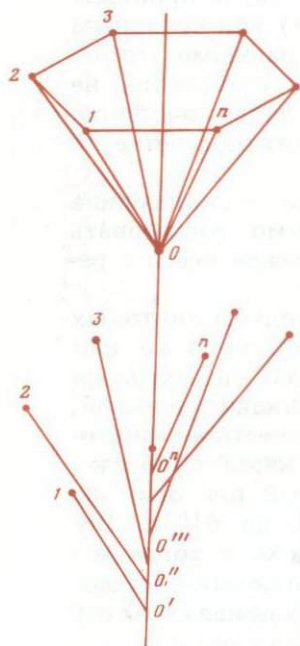


Рис. 50. К доказательству существования трансляций, перпендикулярных к винтовой оси любого порядка

Рис. 51. К доказательству существования трансляций, перпендикулярных к плоскости скользящей симметрии

цию $12'$ и узел $2'$. При скользящей плоскости в результате операции отражения мы из трансляции 12 получаем трансляцию $1'2'$, но ни $1'$, ни $2'$ не будут узлами той решетки, которой принадлежат узлы 1 и 2 . Только отложив от узла 1 новую трансляцию $12''$, мы приходем к точке $2''$, действительно являющейся узлом в исходной решетке, но не связанной трансляциями ни с точкой $1'$, ни с точкой $2'$. При помощи элементов симметрии размножаются

лишь трансляции, но не узлы. Размножение узлов произойдет лишь в том случае, если у исходной и симметричной фигур один узел будет общим, т.е. если узел лежит на самом размножающем элементе симметрии, в точке, остающейся неподвижной при симметрической операции. В последнем примере не будут узлами одной и той же решетки точки l и l' , и потому не будет трансляцией и отрезок ll' .

Возникновение производных элементов симметрии из заданного с помощью решетки удобнее рассматривать для каждой трансляции в отдельности.

На середине трансляции, соединяющей две плоскости симметрии (они обязательно идентичны в силу основного свойства трансляции), возникает новая неидентичная плоскость симметрии, параллельная исходной. Если трансляция не перпендикулярна к плоскости, она может быть разложена на две компоненты перпендикулярную к плоскости и параллельную. Первая создает производную плоскость, которая проходит от начальной в расстоянии, равном половине перпендикулярной компоненты, тогда как вторая компонента вливается в производную плоскость и делает ее скользящей, если исходная плоскость зеркальная, или соответственно меняет скольжение, если исходная плоскость скользящая. В частном случае из исходной скользящей плоскости может получиться зеркальная производная. Возможны три способа доказательства: одно — модельное, второе — аналитическое, третье — чисто кристаллографическое.

Первым рассмотрим случай зеркальной плоскости и перпендикулярной к ней трансляции, когда теорема требует возникновения на середине этой трансляции также зеркальной плоскости.

Модельное доказательство. Исходим из кирпича, имеющего на чертеже две взаимно перпендикулярные плоскости симметрии (исходные). Укладка этих кирпичей параллельными рядами будет отвечать размножению их трансляциями, перпендикулярными к плоскостям симметрии. Видим (рис. 52), что при таком размножении и во всей бесконечной укладке сохраняются плоскости симметрии, проходящие через центр каждого кирпича, и повторяются через каждую трансляцию, но, кроме того, появляются новые производные плоскости симметрии вне кирпичей: они проходят между соседними

кирпичами в середине линии, соединяющей центры кирпичей, т.е. в середине трансляции.

Аналитическое доказательство. Если через начало координат проходит зеркальная плоскость, перпендикулярная оси x , то любой точке с координатами mnp соответствует отражение с координатами $\bar{m}np$. Существование трансляции a , параллельной оси x , из точки mnp дает точку $m + a, n, p$. Если зеркальная плоскость, перпендикулярная оси x , проходит не через начало, а через точку u на оси x , то при отражении в ней точки mnp возникает точка $u - m + u, n, p$, т.е. $2u - m, n, p$. Отразив точку mnp в начальной зеркальной плоскости, получим точку \bar{m}, n, p . Транслируя эту точку вдоль оси x на a , приходим к точке $a - m, n, p$, а из вышесказанного видно, что эти две последовательные операции можно заменить одной, а именно отражением в зеркальной плоскости, расположенной посередине отрезка a . Так как сказанное справедливо для любой точки в решетке, то эта производная плоскость существует реально.

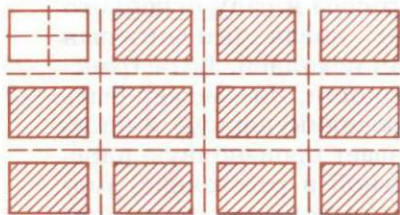


Рис. 52. Укладка кирпичей как пример размножения фигуры трансляциями, перпендикулярными к плоскостям симметрии фигуры

Кристаллографическое доказательство. Согласно принципу Вульфа, всякую трансляцию можно заменить последовательными двумя отражениями в двух плоскостях, перпендикулярных к трансляции, причем расстояние между этими плоскостями равно половине трансляции, расположение же одной из этих плоскостей произвольно. Итак, имеем зеркальную плоскость через O и трансляцию a . Операцию трансляции заменяем двумя последовательными отражениями в параллельных плоскостях со взаимным расстоянием $a/2$. Одну из этих плоскостей совмещаем с той, которая проходит через начало. Отражения в двух совпадающих плоскостях взаимно уничтожают друг друга, и остается отражение во второй

плоскости, отстоящей от начала на расстоянии $\frac{a}{2}$.

Если трансляция наклонена к оси a , например если эта трансляция соединяет начало центрированной ячейки с центром ее в точке $\frac{a}{2} \frac{b}{2} \frac{c}{2}$, то из точки mnp в результате отражения получаем точку $\bar{m}n\bar{p}$, из которой трансляция создает новую точку $\frac{1}{2} - m, \frac{1}{2} + n, \frac{1}{2} + p$. Нетрудно видеть, что новая точка есть отражение в плоскости, которая параллельна начальной на расстоянии $\frac{a}{4}$ вдоль оси a и

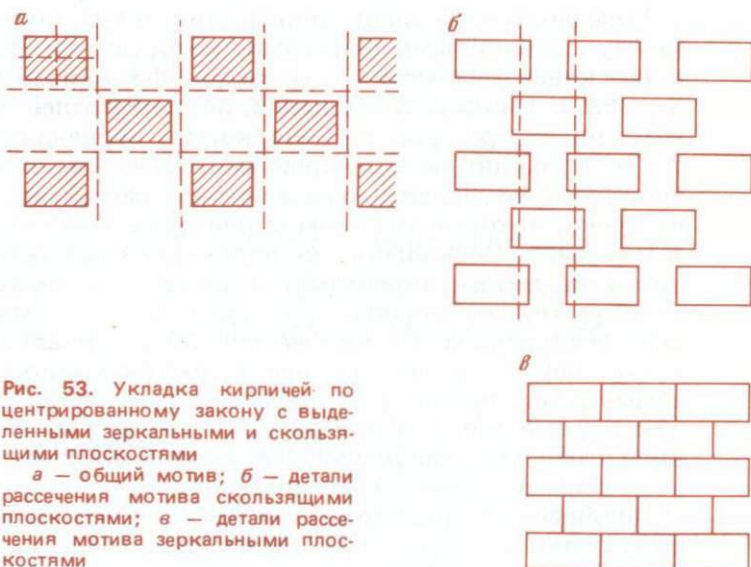


Рис. 53. Укладка кирпичей по центрированному закону с выделенными зеркальными и скользящими плоскостями

a — общий мотив; $б$ — детали рассечения мотива скользящими плоскостями; $в$ — детали рассечения мотива зеркальными плоскостями

имеет скользящую компоненту, равную полудиagonали $\frac{(a+b)}{2}$.

На рис. 53, a по центрированному закону уложены кирпичи. По-прежнему через кирпичи в вершинах элементарной ячейки и через кирпичи в центрах прямоугольных ячеек проходят пары взаимно перпендикулярных зеркальных плоскостей, но сейчас все эти плоскости между собой идентичны как связанные трансляцией, либо параллельной ребрам ячейки, либо косою. Производные же плоскости

проходят между кирпичами из разных (горизонтальных или вертикальных) рядов и оказываются *скользящими*.

На рис. 53, б скользящие плоскости проходят через тело кирпичей, рассекая их на случайные несимметричные части. Скользящие плоскости проходят через кирпичи, через любые части и фигуры (бесконечного) мотива, нисколько не вредя им, не накладывая на отдельные фигуры никаких ограничений, ибо скользящие плоскости соединяют собой различные одинаковые фигуры общего (бесконечного) мотива, а не части какой-либо конечной фигуры.

Конечно, скользящие плоскости могут проходить и между одинаковыми фигурами, которые они связывают в (бесконечный) мотив. Так, на рис. 53, в, повторяющем рис. 53, б с косою трансляцией, но в еще более уплотненном виде, скользящие плоскости, перпендикулярные оси x , проходят между кирпичами, тогда как скользящие плоскости, перпендикулярные оси y , рассекают кирпичи на куски, которые (в самом кирпиче) не связаны никакой симметрией. Зеркальные же плоскости обязательно либо проходят между кирпичами, которые ими связываются, либо рассекают кирпичи (фигуры) на две симметрично равные половины. На том же рис. 53, в зеркальные плоскости, перпендикулярные оси x , рассекают все кирпичи симметрично пополам, зеркальные же плоскости, перпендикулярные оси y , в одном слое проходят между двумя кирпичами, в следующем же слое рассекают кирпичи на две симметрично равные половины.

Двойные оси размножаются трансляцией по аналогичному закону. В середине трансляции, соединяющей две двойные оси, возникает производная двойная ось. Если трансляция нормальна к двойной оси, то производная ось того же сорта, что исходная (поворотная — поворотная, винтовая — винтовая). Если трансляция по отношению к винтовой оси косая, то разлагаем ее на две компоненты — нормальную к оси и ей параллельную. Первая переносит ось на половину своей длины, вторая вливается в ось, делая из исходной поворотной оси винтовую, и наоборот.

Доказательства даем двух родов: аналитическое и по методу замены поворотов и трансляций парами отражений.

2-ная ось, проходящая через начало вдоль оси z , из точки mnp делает вторую точку $\bar{m}\bar{n}p$, если она поворотная, и точку $\bar{m}, \bar{n}, p + \frac{1}{2}$, если ось винтовая. Если вертикальная 2-ная ось пересекает сетку в точке u, v , то из mnp получаем точку с координатами $2u - m, 2v - n, p\left(+\frac{1}{2}\right)$.

Из точки mnp последовательные поворот вокруг двойной оси через начало и трансляция a приведут нас к точке $a - m, \bar{n}, p\left(+\frac{1}{2}\right)$, т.е. действительно к повороту вокруг производной оси, проходящей через точку $\frac{a}{2}, 0$.

Если трансляция косая, например соответствует полудиагонали центрированной ячейки и, следовательно, имеет компоненты $\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, \frac{c}{2}$, и если исходная ось поворотная, то из точки mnp в результате поворота и последующей трансляции мы придем к точке с координатами $\frac{a}{2} - m, \frac{b}{2} - n, p + \frac{c}{2}$, т.е. в ту точку, которая получается при повороте вокруг "производной" винтовой оси через точку $\frac{a}{4}, \frac{b}{4}$.

Чтобы получить те же результаты по методу Вульфа, заменяем поворот вокруг 2-ной оси через начало отражениями в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Ясно, что одну из них следует взять перпендикулярной оси x , а другую — перпендикулярной оси y . Трансляцию на a заменяем отражением в двух плоскостях: одна совпадает с той, которую мы уже провели через начало, вторая же параллельна первой, но находится на расстоянии $\frac{a}{2}$.

Отражение в двух взаимно совпадающих плоскостях уничтожается, остается отражение в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, проходящих через точку $\frac{a}{2}, 0$.

Эти два отражения эквивалентны в сумме повороту вокруг двойной оси через ту же точку $\left(\frac{a}{2}, 0\right)$.

Не составляет труда повторить эти рассуждения для иных возможных комбинаций двух сортов двойных осей с трансляциями.

Весьма важны, и сначала вызывают недоумение, производные оси, которые возникают за счет трансляции из осей порядка выше 2.

Исходим из 4-ной оси в начале координат и ищем производную по методу моделей. В качестве модели берем квадратную паркетину с 4-ной осью в центре. При укладке паркетин по закону трансляций (рис. 54) видим, что 4-ная ось для своего сохранения требует, чтобы трансляции были

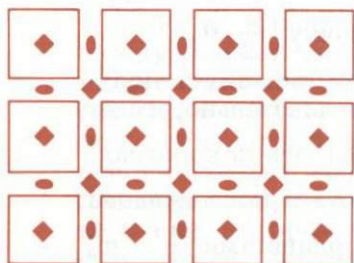


Рис. 54. Паркетная модель квадратной кристаллической сетки

Показаны собственные оси симметрии каждой фигуры и производные на общих ребрах двух фигур и на стыках каждых четырех фигур

одинаковыми в двух взаимно перпендикулярных направлениях, и далее видим, что производная 4-ная ось (не повторяющая 4-ную ось самих паркетин) располагается не между двумя паркетинами вдоль общего ребра, но на стыке каждых четырех паркетин в центре большого квадрата, образуемого четырьмя паркетинами (их центрами).

Аналитическое доказательство. Поворот вокруг 4-ной оси в начале координат из исходной точки mnp создает точку $\bar{n}\bar{m}p$ (если поворот вести по часовой стрелке) и точку $\bar{m}np$ (если поворот вести против часовой стрелки). Поворот вокруг точки с координатами u и v дает точку $n + u - v, u + v - m, p$ (по часовой стрелке) и $u + v - n, m + v - u, p$ (против часовой стрелки).

Транслируя на a точку, возникшую в результате поворота по часовой стрелке, приходим к точке с координатами $n + a, \bar{m}, p$. Решая уравнения $u - v = a$ и $u + v = 0$, находим координаты результирующей, производной 4-ной оси $u = \frac{a}{2}, v = -\frac{a}{2}$. Итак, поворот на 90° вокруг начала (по часовой стрелке) и последующая трансляция вместе эквивалентны повороту на 90° вокруг производной 4-ной оси, которая проходит через вершину угла 90° , опирающегося на трансляцию и построенного по ту сторону от нее, в которую ведет поворот.

Кристаллографическое доказательство. Поворот вокруг 4-ной оси через начало координат заменяется отражением в двух плоскостях: одна расположена к оси x под углом 45° (плоскость I), другая идет по оси y (плоскость II). Трансляцию a заменяем последовательными отражениями в двух параллельных плоскостях: одна (III) также совпадает с осью y ; другая (IV) проходит ей параллельно в расстоянии $\frac{a}{2}$ от начала.

Здесь нужно сделать весьма важное замечание. При переносе операций результат оказывается зависящим от порядка операций, и потому, когда мы счеркиваем два отражения в совпадающих плоскостях, необходимо, чтобы эти два отражения стали рядом в четверке отражений. Это замечание обуславливает расположение четырех плоскостей симметрии на рис. 55. После "сокращения" двух плоскостей, операции отражения в которых взаимно уничтожаются, остаются две плоскости со взаимным углом 45° , порождающие производную 4-ную ось, ту самую, которая фигурировала в предыдущем методе доказательства.

Аналогично доказываются и остальные части *общей теоремы*. Если в решетке имеется ось n -го порядка, то перпендикулярные к ней трансляции порождают параллельные производные оси того же порядка, причем эти производные оси располагаются в вершинах углов, опирающихся на рассматриваемую трансляцию со стороны, в которую производится поворот, при величине угла $360^\circ/n$.

Нетрудно видеть, что вышеприведенные теоремы для производных двойных осей также являются частным случаем этой теоремы, а именно соответствуют плоскому углу 180° .

Так как всякая 4-ная ось одновременно является и 2-ной осью, то, имея ось 4 и перпендикулярную к ней трансляцию, а следовательно, в конце ее аналогичную ось (см. рис. 54), мы найдем, помимо одной производной 4-ной оси в вершине прямого угла, опирающегося на трансляцию снизу (что отвечает повороту по часовой стрелке, или "правому"), и другой производной 4-ной оси сверху (отвечающей левому повороту), также и производную 2-ную ось в середине трансляции. Эти производные 2-ные оси в паркетной модели расположены в середине общего ребра двух соседних паркетин. В квадратной сетке, построенной на кратчайших трансляциях, нормальных к

4-ным осям, мы увидим (см. рис. 54), кроме основных 4-ных осей, с которыми мы совмещаем узлы сетки, еще производные 4-ные оси в центре каждого элементарного квадрата и производные 2-ные в середине каждой стороны квадрата. Производных 4-ных осей столько же, сколько и основных; производных 2-ных в два раза больше. Третьи производные 2-ные оси по диагональным трансляциям совпадают с производными 4-ными осями, отвечающими "координатным" трансляциям. Нетрудно убедиться, что производные 4-ные оси, отвечающие диагональным трансляциям, совпадают с основными 4-ными осями, которые мы поместили в узлах сетки.

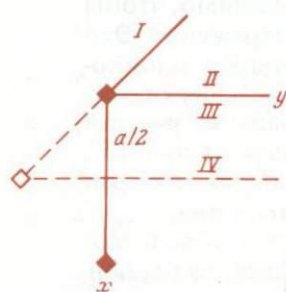


Рис. 55. Вывод произведения 4-ной оси на трансляцию по методу Вульфа

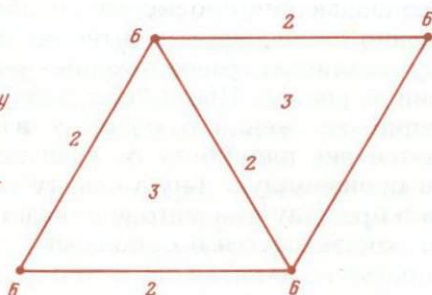


Рис. 56. Производные оси симметрии в ячейке, имеющей по вершинам 6-ные оси

Если в узлах сетки помещены 3-ные оси, то соответственные производные возникают в вершинах углов в 120° , опирающихся на любую трансляцию. В каждой ячейке производных 3-ных осей две: по одной в центре двух треугольников, на которые разбивается элементарный ромб.

Если же в узлах сетки 6-ные оси, то производные 6-ные оси по теореме попадают в узлы сетки, через которые уже проходят 6-ные оси. В целой сетке таким образом не порождается новых 6-ных осей. Это напоминает, что в глазах многих кристаллографов 6-ная ось есть лишь механическое совпадение 3-ней и 2-ной осей, причем каждая из них дает свои производные (рис. 56): 3-ные оси в центрах треугольников, 2-ные оси в середине каждого ребра, сама же 6-ная ось как таковая остается бесплодной.

Если в кристалле есть ось порядка выше 2 (вертикальная) и если в нем существуют проходящие через эту ось (вертикальные же) зеркальные плоскости, то часть этих плоскостей всегда расположена косо по отношению к (кратчайшим) горизонтальным трансляциям, и потому в таких случаях, даже при примитивных ячейках, зеркальные плоскости чередуются со скользящими.

Так, при укладке квадратных паркетин (рис. 57) мы за счет "координатных" (параллельных сторонам каждого квадрата-паркетин) получаем вдоль общих ребер каждой соседней пары паркетин производные зеркальные

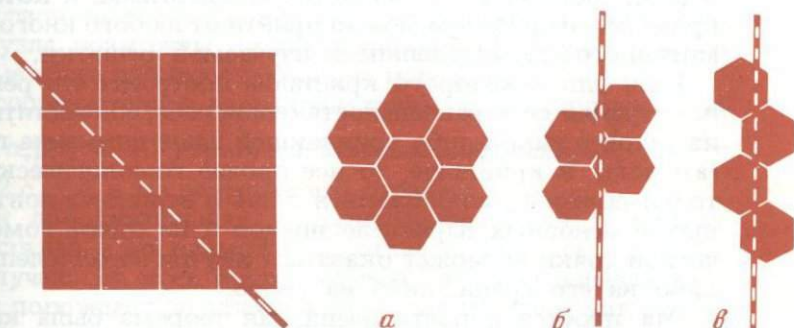


Рис. 57. Возникновение скользящих плоскостей при укладке квадратных фигур по примитивному закону

Рис. 58. Выполнение плоскости правильными шестиугольниками (а) и возникающие при этом два сорта плоскостей скольжения (б и в)

плоскости, но, кроме того, возникают производные плоскости и за счет диагональных зеркальных плоскостей каждой паркетин, а именно скользящие плоскости, которые отсекают уголки от паркетин, через которые они проходят.

Очень часто паркет, а в особенности каменные (плиточные) полы, укладывают из плотно прилегающих друг к другу шестиугольников. Каждая шестиугольная плитка имеет две тройки зеркальных плоскостей: одни проходят по диагоналям, вторые — по апофемам. При укладке пола, т.е. при размножении шестиугольников трансляциями, последние всегда оказываются косыми к части зеркальных плоскостей того и другого сорта, и потому в таких полах зеркальные плоскости всегда чередуются со скользящими (рис. 58, а). Двум сортам последних соответствует два разных мотива, показанных на рис. 58, б, в.

**ТЕОРЕМА ПРИМИТИВНОСТИ (ПУСТОТЫ)
ОСНОВНОГО ПАРАЛЛЕЛЕПИПЕДА
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ [8]
(Дополнение 1)**

В кристаллической решетке (параллелепипедальной системе математиков [1]) всегда можно найти основной параллелепипед, построенный на трех кратчайших некопланарных трансляциях данной решетки (трех последовательных минимумах параллелепипедальной системы). Делоне [4, 9] называет этот параллелепипед приведенным, поскольку он является стандартным, к которому прямым алгоритмом можно прийти от любого иного (примитивного) параллелепипеда изучаемой решетки.

Если для некоторого кристалла построить его решетку и, сохраняя ее параллельность самой себе, совместить один из узлов с какой-либо привлекающей наше внимание точкой (атомом) в кристалле, то все прочие гомологические [1] точки должны расположиться лишь в вершинах повторяющихся основных параллелепипедов и ни одной гомологической точки не может оказаться внутри параллелепипеда, либо на его грани, либо на ребре.

Эта простая и почти очевидная теорема была камнем преткновения в теории решеток [4, 9]. Впервые она была доказана Зеебером на нескольких десятках страниц. Дирихле [4, 9] сократил доказательство до 10 страниц, применив тот метод, который впоследствии стал называться методом федоровских параллелоэдров у кристаллографов и методом областей Вороного у математиков. В 1951 г. автору удалось доказать эту теорему на трех страницах [10], но все же доказательство не было элементарно выпуклым, каким оно должно быть для столь очевидной теоремы.

Между тем простое доказательство уже содержалось в указанных трех страницах и сводится, по существу, к тому, что дополнительный узел может быть единственным только в двух случаях, а именно: когда он находится в объемном ("телесном") центре элементарного параллелепипеда либо когда он в центре одной какой-либо грани. Обе эти возможности для основного параллелепипеда исключаются сразу. Выражение для двух полудиагоналей параллелограмма $\frac{1}{2} \sqrt{a^2 + b^2 \pm 2ab \cos \gamma}$ показывает, что (при $a \leq b$) по

крайней мере одна из полудиagonalей меньше $\frac{1}{2} \sqrt{2b^2}$, т.е. меньше $0,72b$ вопреки исходному положению¹⁴.

Точно так же из выражений для четырех пространственных полудиagonalей основного параллелепипеда $\frac{1}{2}d = \frac{1}{2} \sqrt{a^2 + b^2 + c^2 + 2bc \cos \alpha + 2ca \cos \beta + 2ab \cos \gamma}$, $\frac{1}{2}d' = \frac{1}{2} \sqrt{a^2 + b^2 + c^2 + 2bc \cos \alpha - 2ca \cos \beta - 2ab \cos \gamma}$ следует (при $a \leq b \leq c$), что одна из $\frac{1}{2}d$ меньше $\frac{1}{2} \sqrt{3c^2} \approx 0,87c$ вопреки исходному положению.

По свойствам трансляционной решетки два дополнительных узла возможны лишь на одной диагонали, которую первые тогда пересекают ровно на три части.

В соответствии с вышеприведенными формулами (при $60^\circ \leq \alpha, \beta, \gamma \leq 120^\circ$) треть наибольшей диагонали $\leq \frac{1}{3} \sqrt{6c^2} \approx 0,82c$, т.е. и эта возможность отпадает.

Три дополнительных узла возможны лишь в центрах трех граней, и эта возможность отпадает, сводясь к плоскому случаю. Во всех других случаях дополнительный узел сразу порождает по крайней мере еще три узла, как схематически показано на рис. 59. Если все они находятся в одной плоскости xy , то координаты одного из них удовлетворяют условию $x < \frac{a}{2}$; $y < \frac{b}{2}$ и, следовательно, соответствующий радиус-вектор меньше полудиагонали, наибольшая из которых равна $\frac{1}{2} \sqrt{a^2 + b^2 + 2|ab| \cos 60^\circ} \leq \frac{1}{2} \sqrt{3b^2} \approx 0,87b$. Если четыре добавочных узла не лежат в одной плоскости, то вместе с узлами основной параллелепипедальной системы они дают сразу $\frac{1}{2} \cdot 5 \cdot 4 = 10$ векторов. Если хоть один имеет компоненту вдоль x , y или z , выражающуюся правильной несократимой дробью p/m , то m -е повторение этого вектора выведет дополнительный узел на одну из основных граней приведенного параллеле-

¹⁴Поскольку в примитивном параллелограмме $60^\circ < \gamma < 120^\circ$ (ср. [1]), то меньшими $b \left(\frac{1}{2} b \sqrt{3} \right)$ оказываются даже обе полудиагонали.

пипеда, и теорема доказана. Если этого нет ни для одного из векторов, то на трех из них A, B, C с координатами $(x_1, y_1, z_1), (x_2, y_2, z_2), (x_3, y_3, z_3)$ строим решетку, исходя из начала основной решетки.

Вектор из начала в любой узел новой решетки выразится в виде $mA + nB + pC$, где m, n, p — целые числа. Решая систему из трех неравенств:

$$\text{дробная часть } \{mx_1 + nx_2 + px_3\} \leq 1/3,$$

$$\text{дробная часть } \{my_1 + ny_2 + py_3\} \leq 1/3,$$

$$\text{дробная часть } \{mz_1 + nz_2 + pz_3\} \leq 1/3,$$

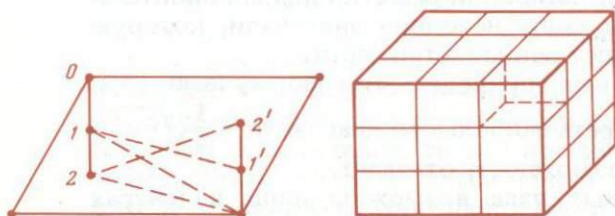


Рис. 59. Семейство дополнительных узлов в основном параллелепипеде

Рис. 60. 27 малых параллелепипедов в основном параллелепипеде

мы найдем узел, находящийся в первом (ближайшем к O) из тех 27 малых параллелепипедов, на которые разделяется основной в результате разбиения каждого ребра на три равные части и проведения через эти точки плоскостей, параллельных граням основного параллелепипеда (рис. 60). Никакой вектор из начала, заканчивающийся внутри этого малого параллелепипеда, не может иметь длины, большей $\frac{1}{3}$ диагонали основного параллелепипеда, т.е. максимально $\frac{1}{3}\sqrt{6c^2} \approx 0,82c$, и теорема доказана.

Если желательно доказательство без системы неравенств, то обращаемся к случаю, когда все три координаты добавочного узла иррациональны. Составив для одной из них подходящие дроби, мы сможем соответствующим повторением вектора подогнать очередной узел столь близко к

одной из сеток основного параллелепипеда, чтобы добавочная компонента к $0,87c$ (см. выше) дала для $\sqrt{(0,87c)^2 + \delta^2}$ меньше c .

Кажущийся затруднительным [10] случай, когда все три координаты добавочного узла представляют несократимые дроби с общим знаменателем m , разрешается так.

Если m четное, то все три числителя p, q, r нечетные, и $(1/2 - m)$ -й узел попадает в центр центрального параллелепипеда из большой $p \times q \times r$ ячейки, что, как указывалось, доказывает теорему.

Если m нечетное, а все p, q и r четные, то вектор между $1/2(m-1)$ -м и $1/2(m+1)$ -м узлами делится пополам узлом основной решетки, т.е. в основной ячейке обязательно имеется еще один добавочный узел с отстоянием от начала в два раза меньшим, и число m удваивается. Если после этого сокращенные вдвое числители p', q', r' остаются четными, происходит еще одно удвоение. Если же все p', q', r' станут нечетными, то обращаемся к обязательно имеющемуся в основном параллелепипеде (инверсионно симметричному) узлу $\frac{m-p}{m}, \frac{m-q}{m}, \frac{m-r}{m}$, у которого все числители четные. Если будут нечетными часть числителей, то узел со всеми четными числителями легко отбирается в двух соседних ячейках. Таким образом, процесс последовательного укорочения вдвое отстояния от начала до дополнительного узла становится беспредельным и столь же беспредельно уменьшается одна из трансляций, что невозможно.

ОБ ОДНОЙ ПОЛЕЗНОЙ ТЕОРЕМЕ СТРУКТУРНОЙ (РЕШЕТОЧНОЙ) КРИСТАЛЛОГРАФИИ [11] (Дополнение II)

В представлениях решеточной (структурной) кристаллографии [1] символ hkl должен ассоциировать с семейством параллельных узловых (брегговских) плоскостей (рис. 61, a), пересекающих ось a на h частей, ось b на k и ось c на l частей. Вдоль объемной диагонали ячейки выстраивается шеренга из $h+k+l$ плоскостей с характер-

ным межплоскостным расстоянием d_{hkl} . Соответствующую картину мы должны представить и для семейств узловых плоскостей $h'k'l'$, $h''k''l''$ (см. рис. 61, б).

В структурном анализе, например, при предварительном общем просмотре (circumspection) интенсивностей [12] представляет интерес нахождение полного числа (тройных) пересечений трех семейств плоскостей в объеме элементарной ячейки. При решении этой задачи выпукло выступают основные теоремы решеточной кристаллографии.

Нетрудно видеть, что вопрос сводится к определению

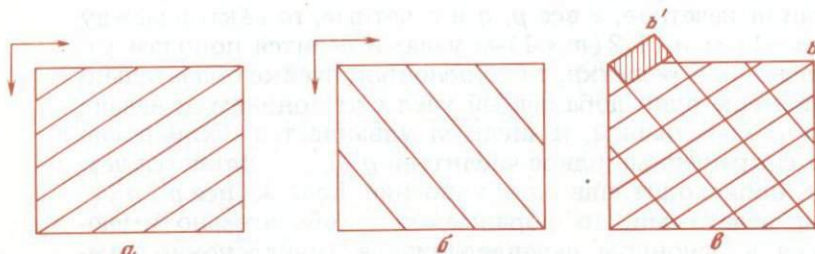


Рис. 61. Семейства узловых плоскостей (540) (а), $(\bar{2}30)$ (б) и минимальный параллелограмм из числа создаваемых пересечениями плоскостей (540) и (230) (в)

объема тех минимальных параллелепипедов, которые создаются в результате пересечения плоскостей.

Для простоты начнем с двумерного случая. Одним из нужных параллелограммов будет тот, который выделен на рис. 61, в. Для нахождения его площади необходимы координаты двух его вершин:

$$a' = Xa + Yb, \quad b' = Za + Ub.$$

Решаем задачу в ретроградном порядке. Если за координатные оси принять следы двух плоскостей $hk0$ и $h'k'0$, то при возвращении к основным нашим осям $a = [100]$ и $b = [010]$ мы по правилам ковариантности составляем четыре уравнения:

$$hX + kY = 1,$$

$$h'X + k'Y = 0,$$

$$hZ + kU = 0,$$

$$h'Z + k'U = 1.$$

Основной детерминант для обеих парных систем один и тот же:

$$\Delta = \begin{vmatrix} h & k \\ h' & k' \end{vmatrix},$$

и мы получаем $X = k' : \Delta$, $Y = -h' : \Delta$, $Z = -k : \Delta$, $U = h : \Delta$.

Искомая площадь, выраженная в долях площади (большого) элементарного параллелограмма, будет $S = (hk' - h'k) : \Delta^2$. Число же пересечений равно обратной величине, т.е. Δ .

Аналогично решение девяти (трех троек) уравнений трехмерной задачи, но в выражениях для координат знаменатель будет кубом детерминанта 3-го порядка, числители же — детерминантами 2-го порядка, например

$$X = \begin{vmatrix} h & k \\ h' & k' \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} h & k & l \\ h' & k' & l' \\ h'' & k'' & l'' \end{vmatrix} \quad \text{и т.д.}$$

Однако при составлении из этих выражений (большого) детерминанта, определяющего объем минимального параллелепипеда, мы, используя теорему о взаимных детерминантах, сразу придем к результату, что объем этот будет в долях объема основного параллелепипеда равен $1 : \Delta$ и число пересечений — Δ . Итак, искомое число пересечений для плоской решетки (сетки)

$$\begin{vmatrix} h & k \\ h' & k' \end{vmatrix} = hk' - h'k$$

и для объемной

$$\begin{vmatrix} h & k & l \\ h' & k' & l' \\ h'' & k'' & l'' \end{vmatrix}.$$

Не нужно думать, что искомое число пересечений всегда велико. В двумерном случае оно будет значительным, если один из четырех индексов отрицательный, например

$$\begin{vmatrix} 3 & 4 \\ \frac{1}{2} & 3 \end{vmatrix} = 17.$$

Если же обе пары индексов положительны, то детерминант может быть очень мал, например

$$\begin{vmatrix} 3 & 4 \\ 2 & 3 \end{vmatrix} = 1.$$

Другими словами, в этом случае нет других пересечений, кроме тривиальных, в вершинах элементарной ячейки. Мало чем эффективнее случай [12], когда $\Delta = 2$:

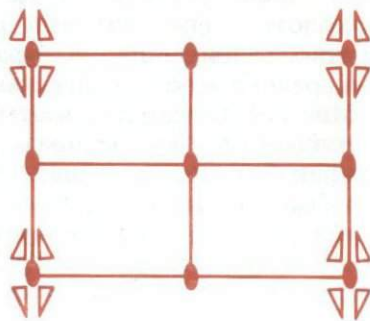
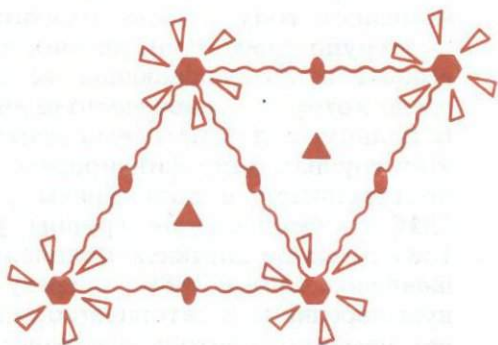
$$\begin{vmatrix} 5 & 1 \\ 3 & 1 \end{vmatrix} = 2.$$

Легко видеть, что условие обязательной центросимметричности "голой" решетки помещает вторую точку либо в объемном центре ячейки, либо в центре ребра (границы).

"Творческая" функция детерминанта начинается лишь с $\Delta = 3$, когда, кроме начальной точки, мы имеем еще две связанные центром симметрии, но с произвольными координатами.

Часть 2

ФЕДОРОВСКИЕ (ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ) ГРУППЫ СИММЕТРИИ



СЕМЬДЕСЯТ ПЯТЬ ЛЕТ УЧЕНИЯ
О ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ГРУППАХ СИММЕТРИИ [13]

В настоящем (1962) году предполагается широко отметить 50-летие открытия дифракции рентгеновских лучей на кристаллах, одним из непосредственных последствий которого было ни с чем не сравнимое обогащение кристаллографии и минералогии уже просто фактическим материалом одновременно с глубочайшим проникновением в молекулярные и атомные недра кристаллического вещества. Нам хочется указать, что с одинаковым правом в нынешнем году должно отметить 75-летие пространственных групп симметрии, легших в основу микрокристаллографии и обслуживающих ее дифракционных методов, среди которых первое место принадлежит рентгеновскому. В полном и по сие время неизменном виде учение об этих группах было фиксировано в 1890—1891 гг. [14, 67], не сравнимом с положением рентгеновского анализа в 1912 г. Федоровские группы у Федорова были уже в 1887 г., когда он, после появления первых печатных работ Шёнфлиса 1888 и 1889 гг., сразу вступил с ним в оживленную переписку и авторитетно вскрыл недостатки построений немецкого автора, его существенные пропуски, а главное — излишества в списке групп. Причины запоздания с выходом в свет готовых результатов Федорова неоднократно разбирались на страницах "Записок Всесоюзного минералогического общества".

Мне уже приходилось отмечать, что подход двух ученых к созданному ими основам современной микрокристаллографии был весьма неодинаков: для математика Шёнфлиса это были новые страницы в математической теории групп, и как раз тогда усилился интерес к бесконечным группам, поскольку с конечными группами все казалось поставленным на место; интересы же Федорова были более кристал-

логографические и минералогические. Подобно тому как 32 класса, 32 точечные группы, в "каменных" науках не являются "вещами в себе", но служат для наблюдателя и экспериментатора лишь рамками, хорошо расчерченными сценами, полями, на которых разыгрываются кристаллографические и минералогические макрособытия, так и весьма интересные сами по себе 230 групп должны быть, прежде всего для естествоиспытателя, детально разграфленными аренами, на которых фиксируются во всяком случае начальные и заключительные этапы микрокристаллографических и микроминералогических действий.

В соответствии с этим в немецкой переработке своего основного труда Федоров [68] выдвинул на первое место графики всех 230 групп и соответствующие каждой группе "формулы размножения", позволяющие из одной какой-либо точки вывести все прочие, связанные с первой конечными и бесконечными элементами симметрии. Мною неоднократно указывалось, что федоровские графики с весьма малыми изменениями, а символы конкретных элементов (конечных, а главное бесконечных) симметрии и вовсе в неизменном виде составляют сущность наиболее известного современного атласа с 230 группами — "Интернациональных таблиц для рентгеноструктурного анализа" [69].

Более практическая целеустремленность Федорова делает его фундаментальные работы по группам открытыми для придилок со стороны чистых математиков, констатирующих нередко у Федорова отсутствие скрупулезной математической строгости, но эти недочеты в глазах математиков отходят на задний план по сравнению с фактом открытия 230 групп и записи их в конкретные графики. Против желательной узкому математику "жвачки" из аксиом, лемм, теорем и ряда уточняющих оговорок восстает и другой наш крупный кристаллограф, сам повинный в теоретических кристаллографических обобщениях; однако ж и он бросает Федорову упрек еще в одном отношении. Как мог Федоров, безукоризненно выведший 230 групп, тут же значительную их часть (103 асимметричные группы) назвать маловероятными, мнимыми, тогда как асимметричные группы оказались через 30 лет наиболее обильно представленными в списке расшифрованных кристаллических структур?

Сразу отметив, что не кто иной, как Федоров, — и с какой, хочется сказать, детской радостью, — был первым,

указавшим на реальное проявление его асимморфных групп в структурах пирита, алмаза и корунда¹⁵, мы хотим здесь показать, что все же Федоров имел полное основание назвать асимморфные группы мнимыми, что он в этом отношении действовал так, как поступает математик с теми числами, которые он сначала называет мнимыми, но которые далее оказываются не менее реальными, чем сначала противопоставляемые мнимым действительные числа. Без двух частей комплексного числа — действительной и мнимой — будет разрушено все здание алгебры и геометрии.

Возвратившись в область кристаллографии, проследим последовательные этапы логического построения учения о пространственных группах.

Идея о том, что поражающая глаз внешняя симметрия кристалла есть лишь проявление симметрии, характеризующей мельчайшие дискретные частицы — "молекулы", из которых составлено химическое соединение, выкристаллизовалась уже в XVIII в. (Гаюи). Тогда же выяснился и вопрос, каким образом макрокристаллический ансамбль повторяет симметрию элементарной частицы. В крупном масштабе это демонстрируется с помощью достаточного числа одинаковых моделей из обычной кристаллографической коллекции. Иллюстрирующие какой-либо из 32 классов модельки помещаются в узлы пространственного проволочного переплетения — решетки с одинаковыми параллелепипедальными ячейками (петлями), углы между ребрами которых точно повторяют углы в принятой для модели кристаллографической установке (пропорциональность ребер длинам кристаллографических осей желательна, но для демонстрации не обязательна). Если все модельки друг другу параллельны в ориента-

¹⁵ Более глубокие причины "заблуждения" Федорова весьма просты: он, как и все мы, преклонялся перед авторитетом Д.И. Менделеева, который до конца дней своих относился неприязненно к ионной теории. Для симметрических же молекул, как легко увидеть, асимморфные группы менее подходящи, в них трудно выделить однозначно стереоэдры, которые Федоров всегда считал вместилищами дискретных молекул. Любопытно прочесть высказывания двух крупнейших кристаллографов начала XX в. — П. Грота и Е.С. Федорова — по поводу так ярко проявившихся в первых расшифрованных структурах координационных принципов, адептами которых оба ученых сразу себя и признали.

ции, при которой их оси параллельны осям решетки, то нетрудно увидеть, что каждый элемент симметрии моделики становится тем же элементом симметрии и для всей укладки из моделек (если эту укладку мысленно считать бесконечной). Соответственно шести возможным для моделек кристаллографическим установкам (кристаллографическим системам) различают шесть простейших пространственных решеток (решеток Браве) с пустыми параллелепипедальными ячейками, в вершинах которых (узлах) размещаются модельки, символизирующие дискретные молекулы с собственной симметрией.

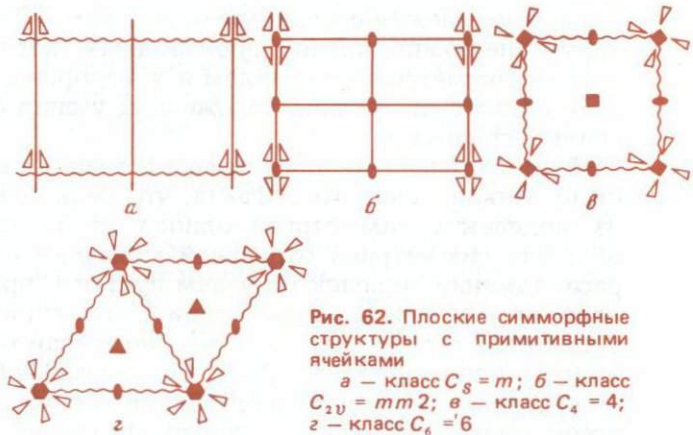


Рис. 62. Плоские симморфные структуры с примитивными ячейками
 а — класс $C_s = m$; б — класс $C_{2v} = mm2$; в — класс $C_4 = 4$;
 з — класс $C_6 = '6$

На рис. 62 изображен ряд двумерных аналогов решеточного повторения элементарных моделек, при котором симметрия моделики становится симметрией всей бесконечной укладки. Обращаем внимание, что в бесконечных укладках, помимо элементов симметрии, проходящих через выстроившиеся модельки, возникают добавочные элементы симметрии, которые не проходят через центры моделек, а располагаются между ними. Так, на рис. 62, а между любыми двумя зеркальными плоскостями, рассекающими соседние модельки, проходит дополнительная зеркальная плоскость ровно посередине трансляции, соединяющей соседние модельки. На рис. 62, б мы видим два взаимно перпендикулярных семейства зеркальных плоскостей с чередованием в каждом "основных" плоскостей с

добавочными плоскостями. Параллельно двойным осям, прокалывающим модельки, в середине всех трансляций между модельками возникает в три раза большее число дополнительных (не проходящих через модели) 2-ных осей. В укладке моделек с 4-ной осью (см. рис. 62, в) отчетливо выступают дополнительные 4-ные оси в (пустом) центре каждой квадратной петли из моделек, а кроме того, нетрудно увидеть добавочные 2-ные оси в центрах сторон "элементарного квадрата". В укладке из моделей с 6-ной осью (см. рис. 62, г) нет добавочных 6-ных осей, но возникают добавочные 3-ные оси в центре каждого треугольника из ближайших моделек и 2-ные оси в центре трансляции между соседними модельками. Теоремы, регулирующие возникновение производных (добавочных) элементов симметрии, мы найдем и у Федорова, и у Шёнфлиса, и во всех следующих изложениях учения о пространственных группах.

Исключительно важным шагом в теории решеток Браве было установление того факта, что бесконечная укладка из моделек с симметрией одного из 32 классов будет обладать симметрией отдельной модельки не только при расположении моделек по узлам пустой ("примитивной") решетки с осями в соответствии с кристаллографической установкой ($a : b : c; \alpha, \beta, \gamma$), но и если в эти укладки будут вставлены добавочные (конечно, параллельно расположенные) модельки, а именно либо в объемные центры ячеек (решетка I), либо в центры их граней. В последнем случае, как нетрудно показать, центрированными могут быть либо одна пара противоположных граней (решетки A, B, C), либо все три пары одновременно (решетка F). Таким образом, для каждой кристаллографической установки (кристаллографической системы) мы должны предвидеть возможность не только примитивной решетки (P), но и различным способом центрированных (I, A, B, C, F). Если решетки A, B, C считать лишь разновидностями решетки с одной парой центрированных граней, то всего типов решетки нужно считать четыре. С какой именно решеткой мы имеем дело в анализируемом химическом соединении (минерале), конкретно решает анализ (рентгеновский или морфологический), и статистика показывает, что, например, ромбические кристаллы распределяются по четырем решеткам $P, C (A, B), I, F$ с вероятностью, близкой к 25%. Все же общее число решеток Браве оказывает

ся не $6 \times (1+3)$, а значительно меньшим по простым причинам. Лишь для ромбических и кубических кристаллов существует по одной-единственной кристаллографической установке, и потому в ромбической системе мы должны считаться со всеми четырьмя возможностями, в кубической — с тремя, поскольку кубическая решетка с одной парой центрированных граней отпадает.

В четырех старших классах тетрагональной системы мы всегда стоим перед дилеммой выбора одной из двух, одинаково выступающих макрокристаллографических установок с их горизонтальными осями, взаимно повернутыми на 45° , и если в одной из этих установок решетка окажется C или F , то, как нетрудно увидеть, в другой установке — без малейшей потери симметрии у элементарной ячейки — решетки уже опишутся как P и I , что позволяет говорить о существовании только двух неприводимых тетрагональных решеток Браве. К тому же результату после более сложного анализа мы придем и в случае трех младших классов тетрагональной системы. В случае гексагональной системы сменой установки всегда приходим к элементарному прямому параллелепипеду с углом 120° у базисного ромба, в котором не может быть центрировки ни по объему, ни по граням, но возможна (вероятность $\sim 50\%$) двойная центрировка с модельками в дополнительных узлах, рассекающих длинную (объемную) диагональ ячейки на три части (решетка R). Таким образом, мы придем к 14 неприводимым решеткам Браве, за подробностями вывода, точнее отбора, которых отсылаем к соответствующим работам.

Поочередное "умножение" каждого из 32 классов симметрии кристаллографических моделей на возможные для соответствующей системы решетки из числа пяти $[P, C(A, B)I, F, R]$ приводит к 73 типам укладок или 73 пространственным группам, создающим для ансамбля ту же симметрию, которой характеризуется и отдельная моделька. Эти группы Федоров назвал симморфными, а соответственные структуры иногда называют структурами Браве. Как выше было указано, среди минералов синтетических соединений такие структуры встречаются сравнительно редко, и мы воспроизводим здесь наиболее замечательные (рис. 63). В структуре $CsCl$ (точнее, в соответственном структурном типе) моделькой, которая повторяется примитивной (P) кубической решеткой, служит (см.

рис. 63, а) кубик (симморфная группа $O_h^1 = Pm3m$). В структуре (структурном типе) флюорита кубик повторяется (см. рис. 63, б) гранецентрированной кубической решеткой F ($O_h^5 = Fm3m$). В структуре каменной соли F -решеткой размножается правильный октаэдр (см. рис. 63, в) и симморфная группа остается той же голоэдрической $Fm3m$, но в структуре сфалерита узлы кубической F -решетки заняты правильными тетраэдрами (см. рис. 63, г) и симморфная группа поэтому другая — гемидрическая: $T_d^2 = F43m$. Наконец, структура содалита представляется (рис. 64) укладкой федоровских кубо-

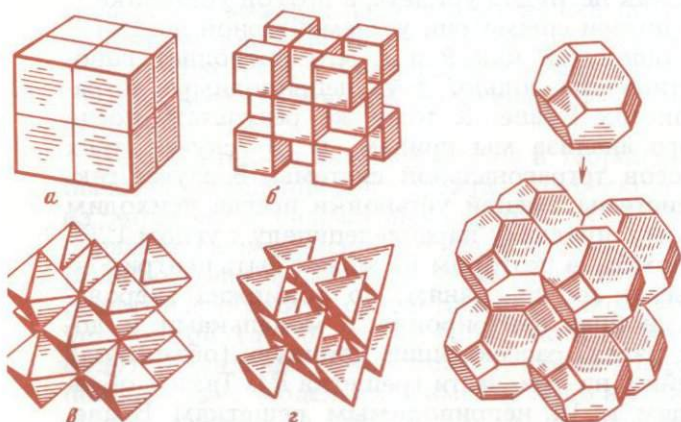


Рис. 63. Трехмерные симморфные структуры
а — тип CsCl; б — тип флюорита; в — тип NaCl; г — тип сфалерита

Рис. 64. Симморфная структура содалита

октаэдров по закону объемноцентрированной решетки (симморфная группа $O_h^9 = Im3m$)¹⁶.

Наиболее простыми примерами симморфных структур служат кубические шаровые упаковки: гранецентрированная (плотнейшая), объемноцентрированная и простая —

¹⁶ О том, что кубооктаэдр в этом случае является сокращенным обозначением ажурного фонаря из алюмокремнекислородных тетраэдров — элементарного молекулярного сита, см. подробно в нашей работе [16].

примитивная, но уже плотнейшая гексагональная упаковка описывается асимморфной группой.

В двух измерениях возможен только один способ центрировки, и из пяти неприводимых двумерных решеток — (плоских сеток) — центрирована лишь одна, что облегчит нам дальнейшие двумерные аналоги, иллюстрирующие основные положения.

На рис. 65 в шеренги из моделек классов m и $mm2$, которые на рис. 62 повторялись симморфными примитивными группами, вставлены добавочные модельки по одной в каждую петлю. В центрированной группе часть тех элементов симметрии, которые в примитивной решетке были дополнительными, сами становятся основными в том смысле, что проходят через центры (добавленных) моделек. Одновременно, однако, появляется ряд новых элементов симметрии в середине центрирующих трансляций (полудиагоналей прямоугольника). Так, сравнивая рис. 62, б с рис. 65, б, мы увидим в центрах всех полудиагоналей центрированной группы добавочные 2-ные оси, которых нет в примитивной группе. На первый взгляд новых элементов симметрии нет в центрированном мотиве рис. 65, а по сравнению с аналогичным примитивным мотивом на рис. 62, а. Оба мотива характеризуются равным числом одинаково расположенных зеркальных плоскостей. Нужные новые характеристики симметрии центрированных мотивов мы получим, когда учтем, что имеем дело с бесконечными мотивами, и соответственно на рис. 66 изобразим по несколько одинаковых соседних ячеек. В бесконечных группах добавочные элементы симметрии, тождественные основным, возникают в центрах таких трансляций, которые перпендикулярны основным элементам. На рис. 66 новая, добавочная, трансляция вдоль полудиагонали наклонена к основной зеркальной плоскости. В нашей работе [15] подробно разобрано, как производный элемент симметрии, аналогичный исходному, создается в середине той компоненты трансляции, которая перпендикулярна материнскому элементу, вторая же компонента трансляции, параллельная элементу симметрии, целиком вливается в новый дочерний элемент симметрии. Это означает, что вновь родившаяся плоскость симметрии (Федоров назвал ее плоскостью симметричности) не просто отражает модельку, но еще смещает ее на половину трансляции параллельно себе на расстоя-

ние, равное половине ребра ячейки. Производная плоскость, таким образом, будет плоскостью со скольжением и показана на рис. 66 линией из штрихов.

На рис. 67, *а, б* сопоставлены две симморфные группы — примитивная и центрированная, которыми размножаются модельки с симметрией $mm2$. Во второй группе в двух взаимно перпендикулярных направлениях имеет место чередование плоскостей зеркальных с плоскостями скольжения, тогда как 2-ные оси все несут одинаковую функцию. Если, однако, перейти в трехмерное пространство и использовать симморфную группу $Im\bar{m}2$ с объемно-

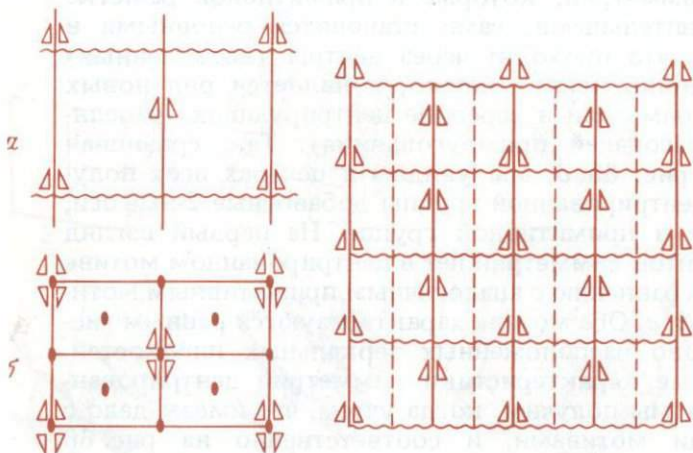


Рис. 65. Плоские симморфные структуры с центрированной ячейкой

а — класс $C_3 = m$; *б* — класс $C_{2v} = mm2$

Рис. 66. Восемь соседних ячеек симморфной структуры с центрированной ячейкой Sm , с обозначенными зеркальными плоскостями (сплошные линии), с плоскостями скольжения (прерывистые линии)

центрированной решеткой, т.е. если на соответствующем рис. 67, *в* расположить добавочные модельки на другом уровне, то, во-первых, в производные плоскости симметрии вольтется еще одна трансляционная компонента, не нормальная к плоскости, а именно параллельная s , в результате чего производная плоскость будет характеризоваться косым скольжением (штрихпунктирная линия), и, во-вторых, та же вертикальная компонента вольтется

и во все новые производные 2-ные оси, сделает их винтовыми: они теперь не только повернут модельку на 180° , но и поднимут ее на $1/2$ трансляции (за подробностями отсылаем к нашей работе [15]).

На рис. 68 изображены две из только что разобранных пар симморфных групп без разножаемых ими моделек и снова не в виде одной ячейки, а в виде многих ячеек, чтобы показать отсутствие какого-либо геометрического различия в центрированных группах между линиями сплошными и линиями из штрихов. Если от центрированных групп путем отказа от центрирующих (диагональных) трансляций возвращаться к примитивным группам, то с

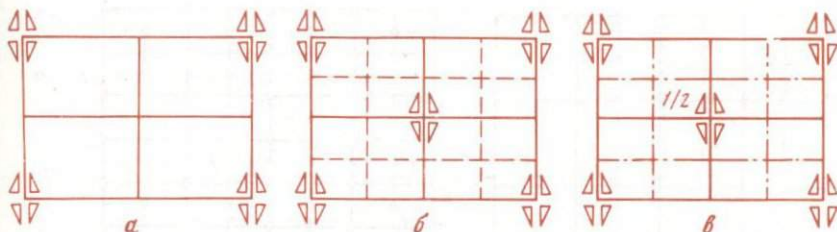


Рис. 67. Симморфные структуры класса $C_{2v} = mm2$

а — примитивная (группа $Pmm2$); б — базоцентрированная ($Cmm2$);
в — объемноцентрированная ($Imm2$)

чисто геометрической точки зрения мы можем получить как примитивную группу с одними сплошными линиями, т.е. исходную симморфную группу, так и примитивную группу с одними штриховыми линиями — плоскостями скольжения (рис. 69), т.е. нечто новое, подлежащее исследованию. Прежде всего легко увидеть, что если на эту вновь полученную и пока остающуюся под знаком вопроса примитивную несимморфную группу с одними плоскостями скольжения наложить центрированную решетку, то мы снова получим центрированную группу с чередованием плоскостей скольжения с плоскостями зеркальными, но теперь материнскими будут плоскости скольжения, которые нормальная компонента косо́й трансляции сдвинет на свою середину, а влившаяся параллельная превратит их в дочерние зеркальные плоскости.

Остается проверить реальность вновь наметившейся бесконечной группы "экспериментально". В соответствии с переходом от рис. 68, а к рис. 69 мы должны и в центри-

рованной укладке из моделек (см. рис. 65, а и 66), удаляя зеркальную плоскость симметрии, отбросить половину каждой модельки. На рис. 70, а в ячейке остается столько же половинок, сколько их и на рис. 65, а, но на последнем каждые две "энантиоморфные" половинки расположены рядом, а на рис. 70, а энантиоморфные половинки после отражения, переводящего правую модельку в левую, соскальзывают вдоль плоскости на полутрансляции. На рис. 70, б с новой примитивной группой, выделенной из той центрированной, которой соответствует рис. 65, б, сохраняются только четвертушки от основной фигуры. Легко, однако, увидеть, что общее число энантиоморф-

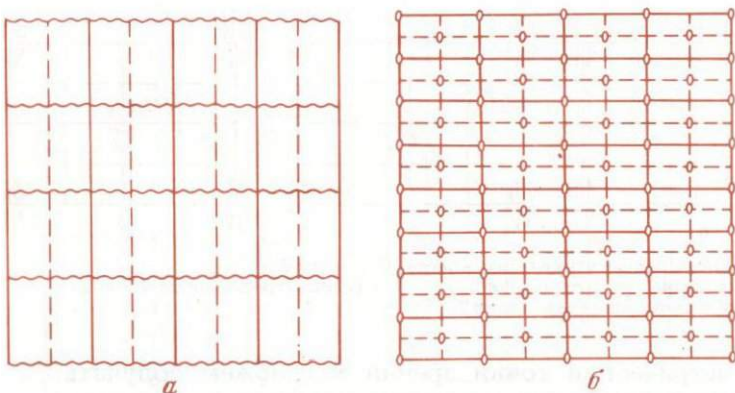


Рис. 68. Восемь соседних ячеек для симморфных групп классов $C_S = m$ и $C_{2v} = mm2$
 а — для центрированной группы Cm ; б — для центрированной $Cmm2$

ных фигурок, из которых составлены более сложные фигурки классов m и $mm2$, в каждой из двух дочерних примитивных групп, выделяемых из единой материнской (центрированной), одинаково, но если в симморфных укладках треугольники сближены и кажутся слитыми в одно целое, то в несимморфных треугольники разъехались и находятся в стадии максимальной энтропии — максимального рассеяния. В микрокартине плоскости скольжения кажутся резко отличными от одинаково направленных (и соединяющих одинаковые половинки) зеркальных плоскостей, и более глубокое кристаллохимическое изучение структур с разного сорта плоскостями

симметричности показывает, что они являются выражением разных физико-химических связей. Если, однако, принять во внимание, что те полутрансляции, которые делают разницу между плоскостями зеркальными и плоскостями скольжения, измеряются обычно 2–6 Å, то будет понятно, что глазу макрокристаллографа с его оптическим гониометром оба сорта плоскостей представляются одинаковыми зеркальными плоскостями, и он будет в обоих случаях видеть лишь единый класс $C_s = m$ и соответственно $C_{2v} = mm2$.

Если переход от примитивной группы к группе с централизованной решеткой уподобить операции возвышения в

Рис. 69. Несимморфная примитивная группа класса $C_s = m (Pg)$

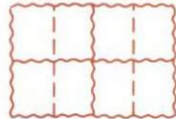
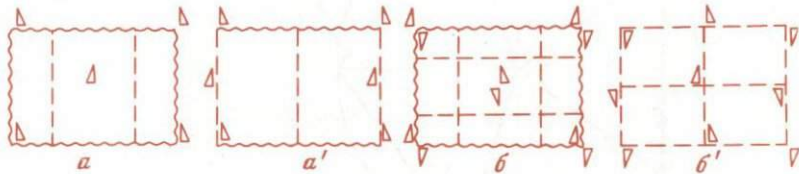


Рис. 70. Несимморфные примитивные структуры
 a, a' — класс $C_s = m (Pg)$; b, b' — класс $C_{2v} = mm2 (Pgg2)$



степень, а обратный переход считать аналогичным извлечению корня, то, отправляясь от группы Pm , мы будем считать ее "квадратом" группу Cm . Извлекая из последней корень квадратный, мы, кроме исходного "положительного" корня, т.е. группы Pm со сплошными линиями — зеркальными плоскостями, получаем также и "отрицательный" корень, т.е. группу Pg со штриховыми линиями — плоскостями скольжения. При более сложных исходных группах и при более "высоких степенях" мы получаем не два, а целый ряд корней, аналогов мнимых корней. Так, после возведения группы $Pmm2$ в "степень C " из результирующей группы $Cmm2$ извлекаются, помимо исходного корня $Pmm2$, также еще два: $Pgg2$ и $Pmg2$. В одном из "мнимых" корней полутрансляции входят в плоскости обоих направлений, в другом — скольжения входят только в плоскости одного направления, а плоскости второго направления остаются зеркальными.

Исходя из группы $Pm2m$ и возведя ее в степень I , мы

увидим (подробно см. в работе [1]), что в группе $Immm$ вдоль каждой оси с зеркальными плоскостями чередуются параллельные плоскости с косым скольжением: $1/2(b+c)$, $1/2(c+a)$, $1/2(a+b)$, которые мы все обозначаем через n ("клиноплоскости"). В развернутом виде символ группы: $Im(n)m(n)m(n)$. Извлекая корень, мы, кроме действительного корня — исходной симморфной группы $Pmmm$, находим три мнимых корня, три несимморфные группы: $Pmtn$, $Pnnt$, $Pntn$.

Получающиеся таким образом несимморфные группы можно назвать мнимыми не только по аналогии с арифметикой и алгеброй, действиями возведения в степень и

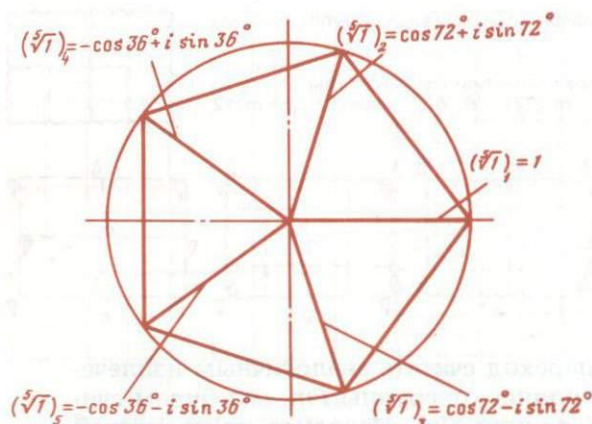


Рис. 71. Вписанный в круг радиуса единицы правильный пятиугольник в гауссовой плоскости

извлечения корней, но также и с точки зрения макрокристаллографии, ибо в формулах несимморфных групп, вообще говоря составленных вполне аналогично формулам симморфных групп, часть элементов симметрии включает в себя трансляции — бесконечные системы переносов, а такими элементами симметрии не могут обладать ни кристаллы конечных размеров, ни их модельки, ни иногда мыслимые за последними дискретные молекулы.

Место каждой из вновь явившихся несимморфных пространственных групп находится в строке, которую возглавляет аналогично составленная симморфная группа. Эту симморфную группу нужно считать первой среди всей

плеяды равноправных примитивных групп некоторого класса из числа 32. Выше было показано, что, кроме того, все примитивные группы подчинены центрированным группам того же класса и связаны с последними отношениями, подобными тем, которые имеют место между единицей и системой корней n -й степени из единицы. Только один из этих корней положительный, отрицательных не более одного, а все остальные — комплексные. Так, корней пятой степени из единицы пять, четыре из них комплексные, но представляют совершенно реальные вещи, поскольку вся пятерка определяет в гауссовской плоскости (рис. 71) вершины вписанного в круг радиуса единицы правильного

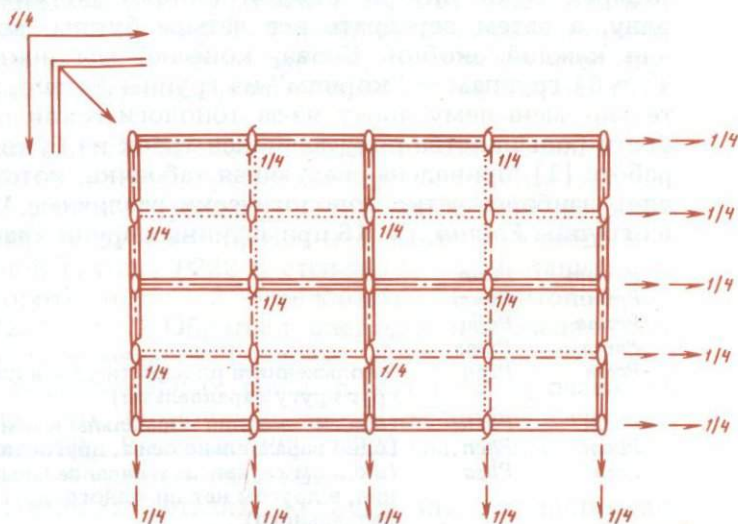


Рис. 72. График гранецентрированной группы $Fm m m m = Fm \equiv n(b \equiv c)m \equiv n(c \equiv a)m \equiv n(a \equiv b)$.

По А.К.Болдыреву, вдвоенными сплошными линиями показаны зеркальные плоскости; внутренняя штрихпунктирная линия делает их одновременно клинплоскостями $m \equiv n$. Рядом проведенные штриховая и пунктирная линии: $b \equiv c, b \equiv a$

пятиугольника. Действительные части корней дают абсциссы вершин пятиугольника и мнимые их ординаты.

Мы видели, что из объемноцентрированной группы $Im m m$ извлекаются четыре корня. В классе $m m m$ особенно обильна корнями группа со всесторонне центрированной решеткой $Fm m m$, из которой извлекается 16 корней. Гра-

фик группы $Fm\bar{3}m$ приведен на рис. 72, на котором видно, что, как то подробно изложено в нашей работе [15], в этой группе каждая плоскость m , во-первых, одновременно является плоскостью n , а во-вторых, каждая плоскость m чередуется (через $1/4$ трансляции) с плоскостью, которая обладает одновременно двумя скольжениями, параллельными двум осям, не нормальным к m , т.е. $m_x \equiv n$ чередуется с $b \equiv c$, $m_y \equiv n - c \equiv a$ и $m_z \equiv n$ с $a \equiv b$. Полный развернутый символ группы $Fm\bar{3}m$, таким образом, будет $F(m \equiv n, b \equiv c)(m \equiv n, c \equiv a)(m \equiv n, a \equiv b)$. Удаляя центрирующие трансляции, мы тем самым аннулируем все знаки тождества, а также запятые внутри скобок и вместо четырех букв внутри каждой скобки должны ставить одну, а затем перебрать все четыре буквы, возможные для каждой скобки. Снова, конечно, мы придем не к $4^3 = 64$ группам — "корням" из группы $Fm\bar{3}m$, а к значительно меньшему числу из-за топологической равнозначности большинства получающихся троек из букв. В нашей работе [1] приведена следующая табличка, которая выявляет наиболее четко топологически различные 16 корней из группы $Fm\bar{3}m$, т.е. 16 примитивных групп класса $m\bar{3}m$:

$Pm\bar{3}m$	$Pn\bar{3}n$	
$Pm\bar{2}n$	$Pn\bar{2}m$	
$Pm\bar{1}a$	$Pn\bar{1}a$	
$Pm\bar{1}n$	$Pn\bar{1}m$	
$Pc\bar{3}m$	$Pc\bar{3}n$	(скольжения в плоскости yz и в плоскости xz друг другу параллельны)
$Pb\bar{2}m$	$Pb\bar{2}n$	(оба скольжения нормальны к оси z)
$Pbc\bar{2}$	$Pbc\bar{2}n$	(одно параллельно оси z , другое нормально)
$Pcca$	$Pbca$	(в одном случае два параллельных скольжения, в другом нет ни одного друг другу параллельного)

Очевидно, что, возведя в степень F любую из этих 16 примитивных групп, мы получим единственную группу $Fm\bar{3}m$. F — весьма мощный "показатель степени", и среди 16 корней F -й степени мы найдем и все 4 корня из группы $Im\bar{3}m$. Понятно, что эти 4 корня при возведении в степень I дадут все ту же $Im\bar{3}m$, но если возводить в степень I остальные 12 примитивных групп, то мы получим новые несимморфные группы, которые также "мнимы", но уже не будут корнями из какой-либо симморфной группы. Топологически отличными из этих 12 будут лишь три: $Im\bar{2}a$, $Ib\bar{2}m$, $Ibca$. Им эквивалентные другие "аспекты" этих групп лег-

ко выделяются из "полных" формул:

$$Im(n)m(n)a(b); \quad Ib(c)a(c)m(n); \quad Ib(c)c(a)a(b).$$

Все элементы симметрии 16 примитивных групп класса mmm , т.е. не только плоскости симметрии (симметричности), но и порождаемые ими производные элементы — 2-ные оси поворотные и винтовые, а также центры симметрии, мы найдем в тех же местах и в той же ориентации и с теми же взаимными расстояниями, как они представлены в универсальном графике группы $Fmmm$ (см. рис. 72). Легко проверить, что из группы $Cmmm \equiv Cm(b)m(a)m \equiv n$ извлекаются (топологически различных) шесть корней: $Pmm, Pbam, Pmam, Pmnn, Pban, Pman$, которые также входят в группу 16 корней из $Fmmm$. Возведение 16 примитивных групп в степень C дает, кроме $Cmmm$, еще пять новых несимморфных групп: $Cscm, Cstct, Cmta, Ccca, Ctsa$.

Точечная группа 222 содержится в классе mmm как подгруппа, и поэтому все соответствующие симморфные и несимморфные ("мнимые") группы можно выделить из графика $Fmmm$, но проще это сделать возведением симморфной группы $P222$ в степень F , что заставит каждую поворотную ось 2 чередоваться с винтовой 2_1 : $F2(2_1)2(2_1)2(2_1)$. Обратная операция извлечения корня приводит к четырем группам: $P222, P222_1, P2_12_12$ и $P2_12_12_1$. Несимморфных групп с решеткой F , очевидно, не должно быть, но появятся две асимморфные группы: $I2_12_12_1$ и $C222_1$. Вместе с $I222$ и $C222$ мы, таким образом, имеем всего 9 групп класса 222.

На дальнейших деталях, которые иногда достаточно своеобразны (группы $Fdd2$ и $Fddd$), мы не останавливаемся, ибо это был бы еще один "классный метод вывода пространственных групп" [15]; мы только хотели бы считать, что достаточно убедительно показали глубокий смысл федоровской аналогии между несимморфными группами и мнимыми числами.

**КЛАССНЫЙ МЕТОД ВЫВОДА
ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ГРУПП СИММЕТРИИ [15]**

Ю.В. Вульф показал, что то фундаментальное значение, которое имеет плоскость симметрии в сравнении с прочими элементами симметрии в обычном житейском представлении (симметричное лицо, симметричный фасад здания), принадлежит ей — плоскости симметрии — и в математической теории симметрии, несмотря на обычное в элементарном преподавании выдвигание на первое место осей симметрии (деление сингоний на высшие, средние и низшие и другие детали систематики). Применение основного принципа Вульфа можно найти в других статьях этого выпуска, здесь же мы хотим подробно разобрать фундаментальную роль плоскостей симметрии в выводе пространственных (федоровских) групп симметрии.

Начнем с ромбических групп симметрии, исходя из которых, легко будет распространить аналогичные соображения и выводы на группы как более низкой, так и более высокой симметрии. Трех ромбическим классам кристаллографической макросимметрии противостоит 59 (!) пространственных (микроромбических) групп симметрии. Все они выводятся из четырех возможных сортов плоскостей симметрии (зеркальных и скользящих) путем простых перестановок с возможными повторениями одной и той же буквы. Каждая перестановка из двух букв (класс ромбической пирамиды — класс "подковы") или из трех букв (класс ромбической бипирамиды) дает полную характеристику группы, причем единичными стандартными приемами мы из формулы сразу получаем чертеж элементарной ячейки с рациональным расположением начала (в центре симметрии для класса ромбической бипирамиды, на оси 2-го порядка для класса ромбической пирамиды) и всех элементов симметрии. Сразу из формулы группы (без обращения к чертежу) совершенно стандартным образом выписываются формулы размножения точек (по тройке координат hux для одной точки общего положения, три тройки координат для остальных точек в классе ромбической пирамиды и семь троек в классе ромбической бипирамиды). Столь же стандартным приемом сразу выписываются для каждой группы и формулы структурного фактора (структурной амплитуды). И вывод всех возможных

групп, и написание указанных стандартных формул удобно начать с примитивных групп.

Класс ромбической пирамиды. На основании как сказанного ранее, так и дальнейшего обозначения этого класса должно быть не L_2 , $2P$ и не $2 \cdot m$ или C_{2v} , но mm . Первая буква соответствует плоскости X , т.е. плоскости, перпендикулярной к оси x , вторая — плоскости Y , т.е. плоскости, перпендикулярной к оси y ¹⁷. Направление третьей оси z принято отмечать дигирой $2 (mm2)$, хотя эта дигира есть обязательный результат ("произведение") двух плоскостей X и Y .

Чтобы вывести для этого класса все пространственные группы симметрии, учитываем возможность появления в обоих положениях, кроме зеркальных плоскостей m , также и скользящих, со скольжением либо вертикальным (параллельным дигире — оси z), либо горизонтальным (перпендикулярным и к дигире и к оси x и тогда параллельным плоскости X либо перпендикулярным к оси y и тогда параллельным плоскости Y) и, кроме того, возможны плоскости со скольжением диагональным. Плоскости с вертикальным скольжением обозначаем буквой s , а плоскости с горизонтальным скольжением — буквой g . Наконец, плоскости с диагональным скольжением — клиноплоскости — будем обозначать буквой n .

Так как перемена порядка плоскостей в формуле приводит к двум топологически тождественным группам, то число возможных пространственных групп симметрии ромбо-пирамидального класса $C_{2v} = mm2$ равно числу перестановок по две из четырех букв m, n, s, g с учетом возможности иметь одинаковые буквы на обоих местах. Число таких перестановок с повторениями, как известно из теории перестановок [17], равно $\frac{1}{2} \cdot (4+1) \cdot 4 = \frac{1}{2} \cdot 5 \cdot 4 = 10$. Проще всего прийти к этому числу, непосредственно выписывая все формулы. Поставив на первом месте букву m , мы можем иметь на втором месте любую из четырех: m, n, s и g . Далее, поставив на первом месте n , мы на втором месте уже не можем иметь m и получаем три группы nm, ns и ng . Начиная с буквы s , приходим к двум

¹⁷Приведенное выше название класс "подковы" подчеркивает независимость двух плоскостей симметрии: одна из них ломает подкову, другая разрезает ее на две тонкие подковы.

группам: cc и cg . И наконец, с буквы g может начаться (топологически отличная от предыдущих) только одна группа gg . Итого имеем $4+3+2+1 = 10$ примитивных ромбо-пирамидальных групп.

Горизонтальное скольжение вместо общей буквы g обычно детализируют, заменяя ее буквой, указывающей, какой оси ячейки параллельно данное скольжение (a и b). Если еще поставить впереди группы указание на ее примитивность (P), то окончательно выведенные группы переписуются: $Pmm...$, $Pmn...$, $Pmc...$, $Pma...$, $Pnn...$, $Pnc...$, $Pna...$, $Pcc...$, $Pca...$, $Pba...$. В иной установке группа $Pmn...$ может стать $Pnm...$, но понятно, что группа $Pma...$ станет $Pbm...$, $Pca...$ — $Pbc...$ и т.д. Уточнение символа g всегда на первом месте приведет к b , а на втором месте — к a .

Имея в виду вывод всех пространственных групп симметрии, за обозначение класса ромбической бипирамиды следует принимать не $3L_2$, $3P$, C , и не $2 \cdot m : m$, и не $D_{2h}(V_h)$, но mmm или иногда (в развернутом виде с двойными осями) $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$.

В этом классе исчезает различие между вертикальным и горизонтальным направлениями, и упор при выводе нужно делать на одинаковость или различие направлений скольжения в трех плоскостях.

Обращаем внимание (рис. 73) на то, что в клиноплоскости n скольжение всегда происходит как вдоль одной диагонали, так обязательно и вдоль другой. Клиноплоскость n не имеет особого характерного направления (в отношении осей) и этим сходна с зеркальной плоскостью m .

Соответственно вывод всех возможных пространственных групп симметрии данного класса начинаем с двух групп, у которых три плоскости либо все m , либо все n :

- 1) mmm , 2) nnn .

Следующую пару групп составят одна с двумя m и одной n и другая с двумя n и одной m . Очевидно, что в обеих этих группах порядок плоскостей роли не играет, но кажется естественным одиночную букву поставить на третьем месте формулы, т.е. соответствующую плоскость сделать плоскостью Z :

- 3) mmn , 4) mnt .

Следующую пару составят две группы с двумя m и соот-

ответственно с двумя n , на третьем же месте будет "одно-сторонняя" плоскость, в данном случае с горизонтальным скольжением, поскольку вертикальное скольжение у плоскости Z невозможно:

5) mmg , 6) nng .

Топологически, очевидно, безразлично, как расшифровать третью букву: a или b . Соответственно этому следующие равенства нужно читать как топологические:

$mmg = mmb = mma$, $nng = nnb = nna$.

В справочниках приняты третьи обозначения.

Дальше имеем пару групп, в которых одна из вертикальных плоскостей m , а другая n :

7) mna , 8) nma .

Нетрудно видеть, что в этой паре групп перемена порядка первых двух букв играет топологическую роль, ибо в группе 7 плоскость a имеет скольжение, перпендикулярное к зеркальной плоскости, а в группе 8 плоскость a имеет скольжение, перпендикулярное к клиноплоскости. Топологически идентичной группе mna будет группа ntb , а группе nma — группа mnb .

Перестановка в формуле mna первых двух букв приводит к топологически отличной группе; легко, однако, увидеть, что перестановка двух последних букв приведет и в группе 7 и в группе 8 к топологически идентичным группам:

$mna = man$, $nma = nam$,

ибо в обеих ориентировках группы 7 горизонтальное скольжение плоскости будет перпендикулярно к зеркальной плоскости, а в обеих ориентировках группы 8 горизонтальное скольжение плоскости будет перпендикулярно к клиноплоскости.

Возможность образования из трех идентичных букв, в зависимости от порядка последних, иногда топологически одинаковых, а иногда топологически различных групп

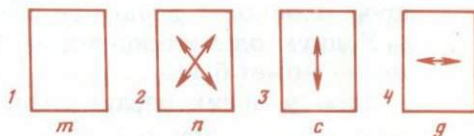


Рис. 73. Четыре типа плоскостей симметрии в примитивных группах

1 — зеркальная m ; 2 — с диагональными скольжениями (клиноплоскость) n ; 3 — с вертикальным скольжением c ; 4 — с горизонтальным скольжением g

оправдывает приписывание каждой топологически отличной группе, помимо одной из формул, также и номера. Вряд ли удобен общий порядковый номер, как это было сделано Е.С. Федоровым при первоначальном выводе, но удобен порядковый номер внутри кристаллографического класса. Таким образом,

$$Pmna = Pnmb = Pman = D_{2h}^7,$$

$$Pnma = Pmnb = Pnam = D_{2h}^{16}.$$

Переходим к группам с одной буквой m или одной буквой n . Теперь естественно (хотя и необязательно) эту букву ставить на третьем месте, т.е. соответствующую плоскость делать горизонтальной.

У двух односторонних вертикальных плоскостей скольжение может быть

либо у обеих вертикальным:

$$9) ccm, \quad 10) ccn,$$

либо у обеих горизонтальным:

$$11) ggm, \quad 12) ggn,$$

либо у одной плоскости горизонтальным, а у другой вертикальным:

$$13) gcm, \quad 14) gcn.$$

Подробнее расшифровывая символ g , получим последние четыре группы в виде

$$11) bat, \quad 12) ban,$$

$$13) bct, \quad 14) bcn.$$

Если в числе трех плоскостей нет ни одной m или n , то из трех односторонних скольжений либо найдется два параллельных, либо параллельных не будет. Этим двум возможностям отвечают единственные две топологически различные группы:

$$15) cca, \quad 16) bca.$$

Если для группы 15 возможно шесть различных установок: cca , ccb , baa , caa , bcb , bab , то для группы 16, как нетрудно убедиться, возможны только две установки: bca и cab .

Так как три взаимно перпендикулярные плоскости всегда пересекаются в одной точке, то легко, исходя из

этой точки, изобразить всю группу, пользуясь графическими символами: сплошной чертой для вертикальной зеркальной плоскости, пунктиром для плоскости с вертикальным (перпендикулярным к плоскости чертежа) скольжением, штриховой линией для плоскости с горизонтальным скольжением и штрихпунктирной линией для клиноплоскостей. Горизонтальные плоскости обозначаются уголком в верхнем правом углу чертежа со стрелкой, указывающей направление скольжения.

В большинстве случаев весьма удобно помещать начало координат в центре симметрии. Его положение (в отношении точки пересечения трех плоскостей) находим непосредственно из формулы группы, а именно подсчитываем вдоль каждой координатной оси общее число ей параллельных полутрансляций, заключающихся в символах трех плоскостей. Если это число будет вдоль какой-либо оси четным, то вдоль этой оси центр симметрии (в отношении "тройной" точки) не смещен вовсе, если же число полутрансляций нечетное, то вдоль соответственной координатной оси центр симметрии смещен на четверть длины оси.

Так, у группы $D_{2h}^7 = Pmna$ число полутрансляций, параллельных оси a , равно 2 (одна полутрансляция от плоскости $Z = a$ и одна от $Y = n$), число полутрансляций, параллельных оси b , равно нулю и параллельных оси c — одна (от плоскости $Y = n$). Следовательно, центр симметрии смещен от тройной точки только по оси c на одну четверть.

У группы $D_{2h}^{16} = Pnma$ мы будем иметь по одной полутрансляции вдоль каждой координатной оси, а, следовательно, центр симметрии сместится от тройной точки вдоль каждой оси на четверть ее длины.

Аналогично определяются в каждой группе характер и положение двойных осей. Дигира, параллельная оси z , порождается плоскостями на 1-м и 2-м местах символа. Если сумма соответствующих полутрансляций от двух порождающих плоскостей вдоль оси z (оси дигиры) четная, то ось — поворотная, если эта сумма нечетная, то ось — винтовая. Четная сумма полутрансляций (от двух порождающих дигиру z плоскостей) вдоль оси x не смещает дигиры по этому направлению, нечетная сумма полутрансляций смещает дигиру вдоль оси на четверть трансляции от "тройной" точки. То же относится к оси y .

Таким образом, в пространственной группе $Pmna$ (рис. 74) дигира, параллельная оси z , будет винтовой (одна полутрансляция из буквы n) и смещена вдоль оси x на $1/4 \cdot a$ (другая полутрансляция из буквы n). Дигира, параллельная оси x , будет поворотной (по полутрансляции и из буквы n и из буквы a) и смещенной вдоль оси z на $1/4 \cdot c$ (полутрансляция из буквы n). Дигира, параллельная оси y , будет также поворотной (отсутствие соответственных полутрансляций и в m и в a), но смещена вдоль оси x на $1/4 \cdot a$ (полутрансляция в букве a) от "тройной" точки.

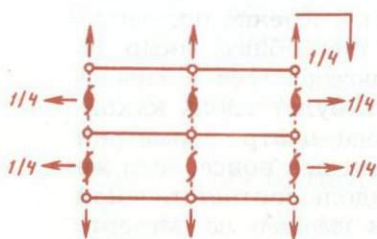


Рис. 74

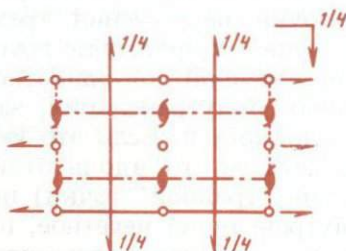


Рис. 75

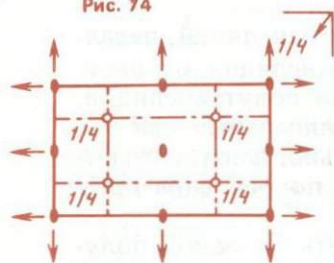


Рис. 76

Рис. 74. Пространственная группа симметрии $Pmna = D_{2h}^2$

Рис. 75. Пространственная группа симметрии $Pnta = D_{2h}^{16}$

Рис. 76. Пространственная группа симметрии $Pnnp = D_{2h}^3$

В случае группы $Pnta$ (рис. 75) все дигиры оказываются винтовыми, смещены же они будут так: дигира, параллельная оси z , на $1/4 \cdot b$ (из буквы n), дигира, параллельная оси x , не будет смещена вовсе и дигира, параллельная оси y , сместится вдоль оси x на $1/4 \cdot a$ (из буквы a) и вдоль оси z на $1/4 \cdot c$ (из буквы n) от "тройной" точки.

Формулы разложения. Для группы $D_{2h}^1 = Pmnm$ из произвольно взятой точки общего положения xyz получаем путем последовательного отражения в трех пересекающихся в начале зеркальных плоскостях $\overline{x}yz$, $x\overline{y}z$ и $xyz\overline{z}$. Еще четыре точки получим путем инверсий через находящийся в начале центр симметрии. Так как

инверсия меняет все знаки инвертируемой точки на обратные, то координаты всех восьми точек можно записать в виде $\pm xyz$, $\bar{x}yz$, $x\bar{y}z$, $xy\bar{z}$.

При скользящих плоскостях переменные члены в координатах всех отраженных точек останутся такими же, но к ним могут прибавляться еще половины соответствующих осей a , b , c . Это прибавление определяется формулой группы. К координате с минусом половинка добавляется, если соответственная (перпендикулярная к данной координате) плоскость отстоит от начала на $1/4$ оси. К двум координатам с плюсом половинки добавляются при наличии соответствующих полутрансляций в букве отражающей плоскости

Таким образом, в группе $Pnma$ координаты точки xuz после отражения ее в плоскости $X = n$ будут $1/2 - x$ ($1/2$ за счет установленного выше отхода плоскости X от начала на $1/4 \cdot a$), $1/2 + y$, $1/2 + z$ (обе половины за счет двух полутрансляций в символе плоскости $X = n$). Результатом отражения в плоскости $Y = m$ будет x , $1/2 - y$, z . Половинка у y происходит за счет отмеченного выше отстояния плоскости $Y = m$ на $1/4 \cdot b$ от начала; у других координат половинок нет ввиду зеркальности (отсутствие трансляций) плоскости $Y = m$. Наконец, результат отражения в плоскости $Z = a$ будет $1/2 + x$, y , $1/2 - z$. Половина у третьей координаты определяется снова отстоянием отражающей плоскости $Z = a$ в $1/4 \cdot c$ от начала. Буква же a , которая определяет характер плоскости Z , прибавляет половинку к первой координате, но не ко второй.

В группе $Pmna$ разmultiplication по этим правилам даст:

$$xuz; \bar{x}yz; 1/2 + x; \bar{y}, 1/2 + z; 1/2 + x, y, 1/2 - z.$$

Еще по четверке точек появится в обеих этих группах в результате замены знаков у всех координат на обратные, что отмечается символом " \pm " перед списком координат¹⁸.

¹⁸ В элементарной ячейке группы $Pmmm$ в начале координат пересекаются и три плоскости симметрии и три поворотные двойные оси, там же находится центр симметрии. Атом, попавший в эту точку, уже не может размножиться. Все восемь возможностей размножения оставляют атом на месте, и соответственную позицию придается считать группой восьмого порядка. В других группах симметрии, как только что указано, центр симметрии обычно уходит из точки пересечения трех плоскостей; далее, если часть осей

В ромбо-пирамидальном классе $C_{2v} = mm$ нет центра симметрии, и его преимущественное значение в качестве рекомендуемого начала передается точкам на двойных осях симметрии¹⁹, причем третья координата z в этом классе априорно (без параметров) вообще задана быть не может.

С учетом этого обстоятельства формулы для отражения в плоскостях X и Y остаются прежними. Четвертая точка возникает в результате поворота вокруг дигиры через начало координат. Поэтому первые две координаты четвертой точки всюду одинаковы ($\bar{x}\bar{y}$), третья же координата, будет или z , или $z + 1/2$ в соответствии с тем, будет ли дигира поворотной или винтовой (что, как мы видели, зависит от четности или нечетности суммы вертикальных полутрансляций в обеих порождающих плоскостях).

В группе $Pba\dots$ ввиду отсутствия вертикальных компонент в обеих скользящих плоскостях, дигира — поворотная (что можно записать $Pba2$) и отстоит от обеих плоскостей на $1/4 \cdot a$ и $1/4 \cdot b$ и, таким образом, формулами

винтовая, то три оси необязательно пересекаются в одной точке. И наконец, расположение точки в скользящей плоскости или на винтовой оси не прекращает удваивающего действия на нее этих элементов симметрии: точка на скользящей плоскости будет удвоена в той же плоскости скольжения, точка на винтовой оси будет удвоена на той же оси собственным переносом этой оси.

Однако в немногих группах все же имеются отдельные от центра симметрии точки пересечения трех поворотных осей, или какая-либо поворотная дигира целиком лежит в зеркальной плоскости, опять-таки не проходя через центр симметрии. Если центр симметрии имеет порядок два, то точка пересечения поворотных дигир имеет порядок четыре, и то же относится ко всем точкам поворотной дигиры, лежащей в вертикальной плоскости. Иногда бывает выгодно помещать начало координат в этой точке высшего порядка, и тогда в справочниках [70] дается по две таблицы для соответствующих групп: одна для группы с "нормальным" началом в центре симметрии и вторая с более "выгодным" началом в точке высшего порядка. Из групп класса mmm это относится к $D_{2h}^2 = Pnnn$, $D_{2h}^4 = Pban$, $D_{2h}^{13} = Pmml$. На рис. 76 мы даем группы $Pnnp$ с началом координат в точке пересечения трех поворотных осей. Конечно, в таких "ненормальных" случаях положения элементов симметрии и формулы разномножения несколько изменяются.

¹⁹ Единственным в данном классе исключением с переносом начала в более выгодное положение является группа $C_{2v}^2 = Pmn\dots$

размножения будут

$$xyz; 1/2 - x, 1/2 + y, z;$$

$$1/2 + x, 1/2 - y, z; \bar{x}\bar{y}z^{20}.$$

В группе $Pna...$ при вертикальной полутрансляции только в одной порождающей плоскости n , дигира — винтовая ($Pna2_1$), отстояния же ее от плоскостей такие же, как и в предыдущей группе, и координаты четырех точек равны

$$xyz; 1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 + z; 1/2 + x, 1/2 - y, z;$$

$$\bar{x}, \bar{y}, 1/2 + z.$$

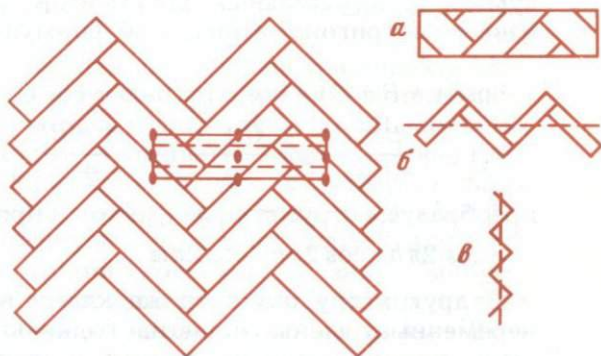


Рис. 77. Паркетный мотив с симметрией Pba ; выделена элементарная ячейка и отмечены скользящие плоскости b

a — элементарная ячейка вне общего мотива;
 $b, в$ — показана роль каждой скользящей плоскости

В группе $Pnn...$ при четной сумме вертикальных полутрансляций в обеих плоскостях, дигира — поворотная ($Pnn2$), отстояния ее от осей те же, что в двух предыдущих группах, и формулы размножения таковы:

$$xyz; 1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 + z; 1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z;$$

$$\bar{x}, \bar{y}, z.$$

²⁰ На рис. 77 приведен характерный мотив с группой симметрии $Pba2$, мотив обыкновенного паркета "елочкой". Рисунок с выделенной в нем элементарной ячейкой должен иллюстрировать положение, что элементарная ячейка есть лишь краткая запись мотива, из которой обычно трудно составить представление об основном мотиве композиции. Для последнего всегда нужно несколько, даже много, ячеек.

Структурный фактор для любой пространственной группы с центром симметрии в начале координат выражается $2 \sum_i \cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)$, причем знаком $2 \sum$ покрываются все i точек, полученных размножением какой-либо x_1, y_1, z_1 . Для группы $Pm\bar{3}m$ структурный фактор в развернутом виде имеет вид

$$2 \left\{ \cos 2\pi(hx + ky + lz) + \cos 2\pi(h\bar{x} + ky + lz) + \right. \\ \left. + \cos 2\pi(hx + k\bar{y} + lz) + \cos 2\pi(hx + ky + l\bar{z}) \right\}.$$

Обращаем внимание, что аргумент первого члена равен сумме трех остальных аргументов, и, пользуясь малоизвестной тригонометрической формулой

$$\cos(A + B + C) + \cos A + \cos B + \cos C = \\ = 4 \cos \frac{B + C}{2} \cos \frac{C + A}{2} \cos \frac{A + B}{2},$$

преобразуем структурный фактор в произведение

$$8 \cos 2\pi hx \cos 2\pi ky \cos 2\pi lz.$$

В других группах того же класса внутри всех скобок переменные члены остаются одинаковыми, но к ним (кроме первого) добавляются половинки вида $\frac{h}{2}, \frac{k}{2},$

$\frac{l}{2}$ согласно приведенным выше формулам размножения.

Так, для группы $Pnma$ имеем

$$2 \left\{ \cos 2\pi(hx + ky + lz) + \cos 2\pi\left(h\bar{x} + ky + lz + \frac{h + k + l}{2}\right) + \right. \\ \left. + \cos 2\pi\left(hx + k\bar{y} + lz + \frac{k}{2}\right) + \cos 2\pi\left(hx + ky + l\bar{z} + \frac{h + l}{2}\right) \right\}.$$

Если общее число добавленных половинок внутри одной скобки четное, то их можно отбросить, если же их общее число нечетное, то при отбрасывании перед косинусом нужно поставить минус.

Повторив вывод формул размножения, нетрудно убедиться, что каждая вводимая половинка появляется всегда два раза: один раз при учете отстояния отражающей плоскости от начала и другой раз при учете характера скольже-

ния. Всего во всех скобках половинок четное число и не больше шести. Возможные варианты:

$$1) 0, \frac{h}{2}, \frac{h}{2}, 0; \quad 2) 0, \frac{h+k}{2}, \frac{h+k}{2}, 0;$$

$$3) 0, \frac{h}{2}, \frac{h+k}{2}, \frac{k}{2}; \quad 4) 0, \frac{h}{2}, \frac{k+l}{2}, \frac{h+k+l}{2};$$

$$5) 0, \frac{h+k}{2}, \frac{l+h}{2}, \frac{h+k}{2}; \quad 6) 0, \frac{h+k+l}{2}, \frac{h+k+l}{2}, 0.$$

Это — основные, другие получаются перестановкой букв h, k, l .

Легко видеть, что, каковы бы ни были три индекса hkl , в каждом варианте либо все числа половинок четные, либо два числа половинок четные и два — нечетные. В вариантах 1 и 2 две возможности: в варианте 1 при h четном все числа четные и при h нечетном первое и четвертое числа четные, второе и третье — нечетные; в варианте 2 при $h+k$ четном все четыре косинуса имеют знак "плюс", при $h+k$ нечетном второй и третий косинусы — знак "минус". В варианте 4 четыре возможности: при $h = 2n$ и $k+l = 2n$ все четыре косинуса имеют знак "плюс"; при $h = 2n$ и $k+l = 2n+1$ первый и второй косинусы имеют знак "плюс", а третий и четвертый — "минус"; при $h = 2n+1$ и $k+l = 2n$ минус имеют второй и четвертый косинусы и, наконец, при $h = 2n+1$ и $k+l = 2n+1$ минусы будут у второго и третьего косинусов.

Тригонометрическое равенство, необходимое для превращения суммы в произведение, в случае двух отрицательных косинусов примет вид

$$\begin{aligned} \cos(A+B+C) + \cos A - \cos B - \cos C = \\ = -4\cos \frac{B+C}{2} \sin \frac{A+B}{2} \sin \frac{A+C}{2}. \end{aligned}$$

Для ранее приводившейся в виде примера группы D_{2n}^{16} согласно формуле разложения нужно разбить все рефлексы hkl на четыре сорта и тогда в результате использования двух основных тригонометрических формул будем иметь структурными факторами соответственно

$$8\cos 2\pi hx \cos 2\pi ky \cos 2\pi lz \quad \text{при } h+l = 2n, k = 2n;$$

- $8 \sin 2\pi hx \sin 2\pi ky \cos 2\pi lz$ при $h + l = 2n, k = 2n + 1$;
- $8 \sin 2\pi hx \cos 2\pi ky \sin 2\pi lz$ при $h + l = 2n + 1, k = 2n$;
- $8 \cos 2\pi hx \sin 2\pi ky \sin 2\pi lz$ при $h + l = 2n + 1, k = 2n + 1$.

Для группы $D_{2h}^7 = Pnna$ с приведенными выше формулами разложения $\pm(xyz; \bar{x}yz; 1/2 + x, \bar{y}, 1/2 + z; 1/2 + x, y, 1/2 - z)$ все рефлексии разбиваются всего на два сорта со структурными факторами:

- $8 \cos 2\pi hx \cos 2\pi ky \cos 2\pi lz$ при $h + l = 2n$;
- $8 \cos 2\pi hx \sin 2\pi ky \sin 2\pi lz$ при $h + l = 2n + 1$.

Представление структурного фактора в виде произведения чрезвычайно облегчает его вычисление, например, при помощи номограмм [18].

Подробно выписанный в виде суммы структурный фактор можно преобразовать в произведение и получить сразу в общем виде при неустраненных половинках. Так как общее число последних во втором, третьем и четвертом слагаемых всегда четное, то это суммарное число половинок может быть прибавлено и к аргументу первого члена и потому единственным используемым равенством будет

$$\begin{aligned} & \cos(A + B + C) + \cos A + \cos B + \cos C = \\ & = 4 \cos \frac{B + C}{2} \cos \frac{C + A}{2} \cos \frac{A + B}{2}. \end{aligned}$$

Окончательный ответ, однако, получается не сразу. Так, для группы $D_{2h}^{16} = Pnna$

$$\begin{aligned} & 2 \left\{ \cos 2\pi(hx + ky + lz) + \cos 2\pi\left(h\bar{x} + ky + lz + \frac{h + k + l}{2}\right) + \right. \\ & \left. + \cos 2\pi\left(hx + k\bar{y} + lz + \frac{k}{2}\right) + \cos 2\pi\left(hx + ky + l\bar{z} + \frac{h + l}{2}\right) \right\} = \\ & = 8 \cos 2\pi\left(hx + \frac{h + k + l}{4}\right) \cos 2\pi\left(ky + \frac{2h + k + 2l}{4}\right) \times \\ & \times \cos 2\pi\left(lz + \frac{h + 2k + l}{4}\right). \end{aligned}$$

Замечаем, что произведение косинусов не изменится, если от аргументов первого и второго множителей отнять

$$\text{по } \frac{h+k+l}{2}:$$

$$8 \cos 2\pi \left(hx - \frac{h+k+l}{4} \right) \cos 2\pi \left(ky - \frac{k}{4} \right) \cos 2\pi \times \\ \times \left(lz + \frac{h+2k+l}{4} \right).$$

Снова замечаем, что произведение не изменяется, если к аргументам второго и третьего множителей прибавить $\frac{2k}{4}$. Окончательным результатом будет

$$8 \cos 2\pi \left(hx - \frac{h+k+l}{4} \right) \cos 2\pi \left(ky + \frac{k}{4} \right) \cos 2\pi \left(lz + \frac{h+l}{4} \right),$$

из которого легко получить четыре вышеприведенных случая.

В ромбо-пирамидальном классе $C_{2v} = mm2$ структурный фактор составляется из отдельной суммы косинусов и отдельной суммы синусов. Для первой группы этого класса $C_{2v}^1 = Pmm2$ соответственные суммы будут

$$A = \cos 2\pi (hx + ky + lz) + \cos 2\pi (h\bar{x} + ky + lz) + \\ + \cos 2\pi (hx + k\bar{y} + lz) + \cos 2\pi (h\bar{x} + k\bar{y} + lz),$$

$$B = \sin 2\pi (hx + ky + lz) + \sin 2\pi (h\bar{x} + ky + lz) + \\ + \sin 2\pi (hx + k\bar{y} + lz) + \sin 2\pi (h\bar{x} + k\bar{y} + lz).$$

Легко убедиться, что в этой группе аргумент 1-го члена равен не сумме трех последних, но сумме 2-го и 3-го минус 4-й.

Соответственно тригонометрические формулы таковы:

$$\cos(A+B-C) + \cos A + \cos B + \cos C = \\ = 4 \cos \frac{A+B}{2} \cos \frac{C-A}{2} \cos \frac{C-B}{2},$$

$$\begin{aligned} & \sin(A + B - C) + \sin A + \sin B + \sin C = \\ & = 4 \sin \frac{A + B}{2} \cos \frac{C - A}{2} \cos \frac{C - B}{2} \end{aligned} \quad ^{21}$$

Эти формулы в случае первой группы приводят к прежнему результату, по крайней мере в отношении составляющей структурного фактора A :

$$A = 4 \cos 2\pi hx \cos 2\pi ky \cos 2\pi lz,$$

$$B = 4 \cos 2\pi hx \cos 2\pi ky \cos 2\pi lz.$$

С помощью еще двух пар формул, а именно

$$\begin{aligned} & \cos(A + B - C) - \cos A - \cos B + \cos C = \\ & = 4 \cos \frac{A + B}{2} \sin \frac{C - A}{2} \sin \frac{C - B}{2}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \sin(A + B - C) - \sin A - \sin B + \sin C = \\ & = -4 \sin \frac{A + B}{2} \sin \frac{C - A}{2} \sin \frac{C - B}{2}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \cos(A + B - C) + \cos A - \cos B - \cos C = \\ & = 4 \sin \frac{A + B}{2} \sin \frac{C - A}{2} \cos \frac{C - B}{2}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \sin(A + B - C) + \sin A - \sin B - \sin C = \\ & = -4 \cos \frac{A + B}{2} \sin \frac{C - A}{2} \cos \frac{C - B}{2}, \end{aligned}$$

регулируем изменения структурного фактора в соответствии с вариантами появления половинок и, например, для группы $C_{2v}^8 = Pba 2$ получаем по две составляющие структурного фактора:

$$\left. \begin{aligned} A &= 4 \cos 2\pi hx \cos 2\pi ky \cos 2\pi lz, \\ B &= 4 \cos 2\pi hx \cos 2\pi ky \sin 2\pi lz \end{aligned} \right\} \quad \text{при } h + k = 2n;$$

²¹ Отметим грубую опечатку в этой формуле в известных таблицах Лонсдейл [70]. Там все три множителя указаны синусами, но это только опечатка, поскольку далее в таблицах применена правильная формула.

$$\left. \begin{aligned} A &= -4 \sin 2\pi hx \sin 2\pi ky \cos 2\pi lz, \\ B &= -4 \sin 2\pi hx \sin 2\pi ky \sin 2\pi lz \end{aligned} \right\} \text{ при } h + k = 2n + 1.$$

До сих пор мы рассматривали лишь примитивные ромбические группы, в которых кратчайшие трансляции параллельны или перпендикулярны к плоскостям симметрии. Теорема о произведении "плоскость \times трансляция" удваивает число плоскостей (в элементарной ячейке), а именно посреди каждой пары плоскостей, связанных трансляцией (и поэтому идентичных), возникает производная плоскость, параллельная исходным и одного

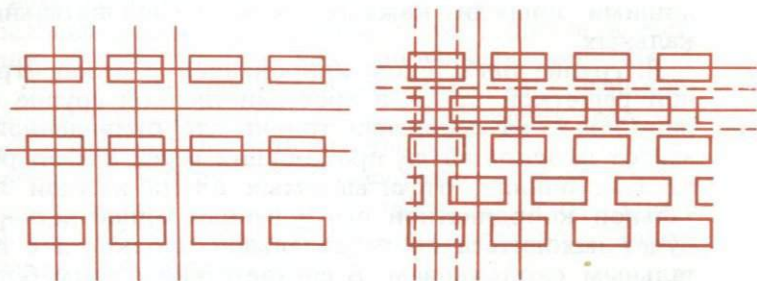


Рис. 78. Укладка кирпичей по закону примитивной решетки

Рис. 79. Укладка кирпичей по centered решетки

с ними сорта. Новая плоскость, однако, отлична по той роли, которую она играет в структуре. Так, если обратиться к наиболее простому примеру — уложенным в решетку кирпичам — и считать основными плоскостями плоскости симметрии самого кирпича, то производными плоскостями, возникшими в результате укладки кирпичей (трансляции), будут очевидные плоскости симметрии, проходящие в пустотах между кирпичами (рис. 78).

При непримитивных решетках, например при укладке кирпичей по закону centered решетки (рис. 79), появляются косые трансляции, и только что рассмотренные производные плоскости становятся тождественными первоначальным как связанные хотя и косо, но целой трансляцией. Основная же теорема изменяется следующим образом. Если трансляция расположена косо к плоскости симметрии, то раскладываем трансляцию на компоненту, перпендикулярную к плоскости,

и компоненту, ей параллельную. Первая компонента перенесет исходную плоскость на середину своей длины, вторая *вольтется* в производную плоскость как компонента скольжения. Если параллельная компонента лежит со следом плоскости в одной координатной плоскости, например $xу$, то производная плоскость будет иметь добавочное горизонтальное скольжение; если эта компонента сама может быть разложена вдоль осей y и z , производная плоскость будет иметь добавочные скольжения по двум направлениям.

На рис. 79 (укладка кирпичей) производные скользкие плоскости показаны пунктирными линиями, проходящими посреди каждых двух последовательных зеркальных.

В группе $mm2$, скомбинированной с базоцентрированной решеткой C , т.е. в пространственной группе симметрии $Cmm2$, на основании только что приведенной теоремы от плоскостей m , проходящих через начало решетки, на расстояниях, отсчитываемых вдоль каждой горизонтальной координатной оси и равных одной четверти оси, будет находиться по параллельной плоскости с горизонтальным скольжением. В соответствии с этим более полным символом группы $Cmm\dots$ должен быть $Cm(g) m(g) \dots$ или после обычной расшифровки символа $g - Cm(b)m(a) \dots$. Легко убедиться, что если исходить из формулы Cgg , то параллельно скользким плоскостям через начало

координат также на расстояниях $\frac{a}{4}$ и $\frac{b}{4}$ мы бы встретили

"производные" зеркальные плоскости и более полный символ группы был бы $Cg(m) g(m) = Cb(m)a(m) \dots$, причем обе формулы изображают одну и ту же группу сим-

метрии, но с началом координат, смещенным на $\frac{a}{4} \frac{b}{4}$ в лю-

бой из этих формул относительно другой. Начало координат можно сместить на $1/4$ трансляции вдоль одной оси и вовсе не смещать вдоль другой. Таким образом, символы $Cmm\dots$, $Cba\dots$, $Cma\dots$, $Cbm\dots$ все обозначают одну и ту же топологическую пространственную группу симметрии, которая в справочниках приводится как $Cmm\dots$ или под своим порядковым номером как C_{2v}^{11} .

Если исходить из сочетания cc , то при базоцентрирован-

ной решетке мы на расстояниях $\frac{a}{4}$ и $\frac{b}{4}$ от начала (через которое проходят плоскости c) найдем на основании теоремы о косых трансляциях плоскости n . Аналогичные рассуждения покажут, что формулы $Ccc...$, $Cnn...$, $Ccn...$, $Cnc...$ все дают одну и ту же пространственную группу симметрии, которая в справочниках приводится как $Ccc...$ или под порядковым номером C_{2v}^{13} .

Единственная третья топологическая возможность для базоцентрированной группы: $Ccm...$ = $Cmc...$ = $Cgc...$ = $Cgn...$ и т.д., которой в справочниках придается пропущенный нами номер C_{2v}^{12} .

При бокоцентрированной ромбической решетке, в частности для фигурирующей в справочниках решетки A (случай B , т.е. с центрированной гранью Y , очевидно, топологически идентичны), косая трансляция взаимодействует с плоскостью Y и параллельно этой плоскости заставляет чередоваться зеркальную плоскость m с плоскостью скольжения, но уже не с g , как в базоцентрированных группах, а с c ; точно так же параллельно Y будут чередоваться плоскости g с n .

Что касается плоскости X , то на нее не будет действовать косая трансляция, но легко видеть, что если плоскость X будет зеркальной, то *одновременно* она (за счет центрированной грани) будет и клиноплоскостью n . Если же плоскость X будет плоскостью с вертикальным скольжением c , то она *одновременно* будет иметь скольжение и параллельно горизонтальной оси c (b). В самом деле, если плоскость X , как плоскость со скольжением c , переведет (рис. 80) два крестика 1 и $1'$ в кружки 2 и $2'$, то эти кружки косой трансляцией будут переведены в кружки 3 и $3'$. Но крестики 1 и $1'$ и кружки 3 и $3'$, как легко видеть, связаны между собой плоскостью скольжения b .

Если скользящая плоскость параллельна центрированной грани элементарного параллелепипеда, то это всегда плоскость с *двойным скольжением*. Таким образом, простейшая бокоцентрированная группа $Amn...$ подробнее запишется как $Am (\equiv n) m (c) ...$. Значение скобок здесь, однако, разное: первая скобка указывает, что плоскость n в данном случае *тождественна* с m , вторая же скобка указывает на обязательное *чередование* (параллельно Y) плоскостей m и c .

Символ $Abm = C_{2v}^{15}$ более подробно записывается как $Ab (\equiv c) m (c) \dots$ со значением скобок: первая показывает, что плоскость X в этом случае есть плоскость с двумя видами скольжений, параллельно оси b и оси c ; вторая скобка по-прежнему отмечает чередование зеркальных плоскостей m со скользящими c .

Соответственно двум возможностям и на первом и на втором местах формулы бокоцентрированных групп всего $2 \times 2 = 4$ и, помимо двух уже приведенных, мы будем иметь еще

$$C_{2v}^{16} = Ama\dots = Am (\equiv n) a (n) \dots;$$

$$C_{2v}^{17} = Aba\dots = Ab (\equiv c) a (n) \dots$$

В случае ромбической решетки F в элементарной ячейке каждая грань центрирована и имеет в себе косую трансляцию. Поэтому если эта грань есть зеркальная плоскость m , то она *одновременно* будет и клиноплоскостью n и, кроме того, *чередуется* с плоскостью двойного скольжения $c (g)$.

Формула $Fmm\dots$, таким образом, в распространенном виде будет

$$Fm \equiv n (c \equiv g) m \equiv n (c \equiv g) \dots$$

Проще, конечно, сказать, что в данном случае из четырех букв — m , n , c , g — можно составить лишь одну топологически независимую пространственную группу $Fmm\dots = C_{2v}^{18}$.

Однако оказывается, в классе $C_{2v} = mm2$ существует еще одна пространственная гранецентрированная группа.

Для вывода ее необходим ответ, почему в плоскостях симметричности компонента скольжения всегда равна полутрансляции либо вдоль грани, либо по диагонали. Всякое отражение в плоскости есть операция второго порядка, т.е. после двукратного ее повторения исходная точка либо совместится сама с собой, либо отойдет на целую трансляцию, что и требует, чтобы трансляционная компонента была или нулем или половиной и, следовательно, при двукратном повторении, когда компонента отражения исчезает, дала бы целую трансляцию. В случае центрированных по грани элементарных ячеек косая трансляция равна половине диагонали, и мы принципиально в этих случаях можем ожидать плоскостей симметричности со скольжением, равным четверти диагонали. В базоцентрированных группах ромбо-пирамидального класса

основная грань вообще не была плоскостью симметрии. В бокоцентрированных группах центрирована только одна грань ячейки. Если бы она имела скольжение в $1/4$ диагонали, то вторая плоскость симметрии, если она зеркальная, отразивши первую, направила бы ее скольжение по другой диагонали. Два последовательных отражения в такой плоскости (со скольжением на $1/4$ вдоль одной диагонали и на $1/4$ вдоль другой) смещали бы любую исходную точку на полтрансляции вдоль каждой координатной оси и, следовательно, уменьшали бы оси вдвое, хотя подразумевается, что мы их уже выбрали минимальными. Легко показать, что аналогично действует вторая плоскость, если она будет n , g или c . Вторая отражающая плоскость не даст такого эффекта, только если она сама будет иметь скольжение в $1/4$ диагонали, а для этого и вторая грань ячейки должна быть центрированной. Эти возможности имеются в решетке F , и соответственно для нее существует вторая пространственная группа симметрии, а именно

$$C_{2v}^{19} = Fdd...$$

Через d принято обозначать плоскости симметрии со скольжением на $1/4$ какой-либо одной диагонали. Так как в решетке F всегда центрирована и третья грань, то к обеим плоскостям d имеются косые трансляции, которые заставляют плоскость d со скольжением в $1/4$ одной диагонали чередоваться с параллельными плоскостями d' со скольжением в $1/4$ вдоль другой диагонали (рис. 81). Полный символ: $C_{2v}^{19} = F d (d') d (d') \dots$

В объемноцентрированных решетках косая трансляция по объемной диагонали ячейки, т.е. с компонентами вдоль каждой оси ячейки, заставляет зеркальную плоскость m чередоваться с клиноплоскостью n , а плоскости g — с плоскостями c и, следовательно, возможны три топологически различные группы: с двумя m , с двумя g , с одной m и

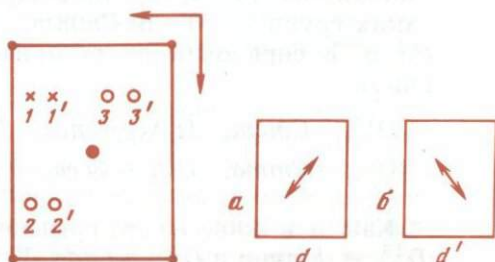


Рис. 80. Плоскость с двойным скольжением в центрированной решетке

Рис. 81. Два типа "алмазных" плоскостей скольжения

одной g :

$$C_{2v}^{20} = Imm\dots; \quad C_{2v}^{21} = Igg\dots = Iba\dots; \quad C_{2v}^{22} = Img\dots = Ima\dots$$

В классе ромбической бипирамиды mtt исчезает топологическое различие между базоцентрированностью и бокоцентрированностью. Обобщая эти две решетки символом C , найдем, что на третьем месте формулы mtt возможны m (с ей идентичной n) и g (которой идентична другая g); на первых же двух местах будут чередоваться (за счет горизонтальной косо́й трансляции) m с g и s с n . На первых двух местах (при их топологической идентичности), таким образом, возможны либо одинаковые mm и ss , либо пара различных — ms . Всего же таких групп $2 \times 3 = 6$: $Cmtm$, $Cscm$, $Ctct$, $Cmmg$, $Ccsg$, $Cmcg$. В справочниках исторически сложился другой порядок:

$$D_{2h}^{17} = Cmtm, \quad D_{2h}^{18} = Cmta, \quad D_{2h}^{19} = Cmmm, \quad D_{2h}^{20} = Cscm, \\ D_{2h}^{21} = Cmta, \quad D_{2h}^{22} = Ccca.$$

Как и в классе mt , гранецентрированных F -групп две: $D_{2h}^{23} = Fmmm$ и $D_{2h}^{24} = Fddd$. Условие парности центрированных плоскостей, очевидно, в последней группе соблюдено три раза.

Что касается объемноцентрированных групп, то здесь мы имеем обязательное чередование параллельно каждой грани ячейки плоскостей m с n , а плоскостей со скольжением, параллельным одному ребру, с плоскостями, имеющими скольжение вдоль перпендикулярного ребра. Легко видеть, что число групп определяется возможностью иметь зеркальными все три плоскости, две, одну и ни одной: $Immm$, $Imma$, $Imaa$ и $Ibca$.

Исторически сложился и приводится в справочниках другой порядок:

$$D_{2h}^{25} = Immm, \quad D_{2h}^{26} = Ibat, \quad D_{2h}^{27} = Ibca, \quad D_{2h}^{28} = Imma.$$

Формулы размножения для непримитивных групп те же, что и для примитивных групп, но количество точек в элементарной ячейке за счет косых трансляций удвоится для групп A , B , C и I и учетверится для групп F , а именно из каждой точки xyz получится еще одна в случаях A , B , C , I путем добавки к xyz соответственно $0 \ 1/2 \ 1/2$ (A), $1/2 \ 0 \ 1/2$ (B), $1/2 \ 1/2 \ 0$ (C), $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ (I). В случае F каждая

точка хуз учетверится за счет добавки один раз $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$,

другой раз $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ и третий раз $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$. Обычно приводятся

только координаты точек соответствующей примитивной группы и спереди указывается общая для всех точек прибавка за счет непримитивной ячейки²².

Формулы структурного фактора для непримитивных групп идентичны таковым для соответственных примитивных, но вместо коэффициента 4, стоящего впереди структурного фактора для примитивных групп mt , в непримитивных группах будет коэффициент 8 для групп A, B, C и I и 16 для групп F . В группах класса mtm соответственно вместо 8 и 16 появятся коэффициенты 16 и 32.

В третьем классе ромбической системы — ромбоэдрическом — нет плоскостей симметрии, а одни двойные оси. Последние же, согласно основному положению Ю.В.Вульфа, являются каждая произведением двух плоскостей симметрии, присутствующих в старших классах и исчезающих в младшем, но детище остается неизменным. Таким образом, все группы класса 222 найдутся, если мы все ранее выведенные группы класса mtm выпишем в подробном виде $\begin{pmatrix} 2 & 2 & 2 \\ - & - & - \\ m & m & m \end{pmatrix}$ и откинем плоскости симметрии. При этом многие реликты будут повторять друг друга. Проще поэтому вывести ряд несложных теорем.

Одна из них очевидна из изложенного способа нахождения отстояния осей от главных точек ячейки и формулируется так: двойные оси разных направлений либо пересекаются, либо перекрещиваются со взаимным расстоянием вдоль любой координатной оси в $1/4$ длины этой оси. Если решетка имеет косые трансляции, то всегда чередуются оси поворотные с винтовыми. Отсюда вытекает важное положение, что три взаимно перпендикулярные поворотные оси обязательно пересекаются в одной

²² Примитивных групп с символом d нет. В формулах размножения непримитивных групп с плоскостями d вместо половинок всюду стоят четверти.

точке во всех ромбических ячейках, кроме объемно-центрированной, где они могут и пересекаться и не пересекаться. Таким образом, приходим к девяти группам: $P222$, $P222_1$, $P2_12_12$, $P2_12_12_1$, $C222$, $C222_1$, $F222$, $I222$ и $I2_12_12_1$. Историческая нумерация совпадает с приведенной, за исключением двух групп C , где порядок (5, 6) обратный. На последних двух останавливаемся особо: в первой из них три поворотные оси пересекаются, во второй же они не пересекаются, и обозначение группы $D_9^2 = I2_12_12_1$ есть одна из условностей систематики, так как в обеих группах имеются оси обоих сортов.

Ф о р м у л ы р а з м н о ж е н и я. Если двойная ось проходит через начало параллельно, например, оси z , то она меняет координаты xu на $\bar{x}\bar{u}$; координата z не меняется при поворотной оси и получает $1/2$ при винтовой. Если дигира отстоит на $1/4$ от какой-либо координатной оси, то соответственные координаты приобретают $1/2$ перед $-x$ и перед $-y$.

В группах 1, 6, 7 и 8 все три поворотные оси проходят через начало, и формулы размножения одинаковы: xuz , $x\bar{y}\bar{z}$, $\bar{x}y\bar{z}$, $\bar{x}\bar{y}z$, с теми же коэффициентами для непримитивных групп, которые указаны раньше.

В группах 4 и 9 три непересекающиеся оси не проходят через начало и окружают его симметрично, как в группе $D_{2h}^{15} = Pbc_a$. В группах 2, 3, 5 положение начала более произвольное.

С т р у к т у р н ы й ф а к т о р. Как и для ромбопиримидального класса, так и для групп ромбо-тетраэдрического класса структурный фактор составляется из сумм косинусов и сумм синусов. Выписываем эти суммы для первой группы $D_2^1 = P222$:

$$A = \cos 2\pi(hx + ky + lz) + \cos 2\pi(hx + k\bar{y} + l\bar{z}) + \\ + \cos 2\pi(h\bar{x} + ky + l\bar{z}) + \cos 2\pi(h\bar{x} + k\bar{y} + lz);$$

$$B = \sin 2\pi(hx + ky + lz) + \sin 2\pi(hx + k\bar{y} + l\bar{z}) + \\ + \sin 2\pi(h\bar{x} + ky + l\bar{z}) + \sin 2\pi(h\bar{x} + k\bar{y} + lz).$$

Пегко увидеть, что в этом случае аргумент первого слагаемого в обеих суммах равен сумме аргументов трех остальных слагаемых, но с обратным знаком. Для косинусов это обстоятельство несущественно и формула остается прежней, но для синусов формула новая, без возможности

изменить знак:

$$\begin{aligned} & \cos(-A-B-C) + \cos A + \cos B + \cos C = \\ & = 4 \cos \frac{B+C}{2} \cos \frac{C+A}{2} \cos \frac{A+B}{2}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \sin(-A-B-C) + \sin A + \sin B + \sin C = \\ & = 4 \sin \frac{B+C}{2} \sin \frac{C+A}{2} \sin \frac{A+B}{2}. \end{aligned}$$

Соответственно для групп $D_2^1 = P222$ имеем

$$A = 4 \cos 2\pi hx \cos 2\pi ky \cos 2\pi lz;$$

$$B = 4 \sin 2\pi hx \sin 2\pi ky \sin 2\pi lz.$$

Аналогичные формулы мы получим для групп 6, 7 и 8 (с коэффициентами 8 для 6-й и 8-й групп и 16 для 7-й группы). Для других групп вмешивающиеся половинки заставляют разбивать рефлексы на два или четыре сорта с соответственной заменой в A части косинусов на синусы, а в B части синусов на косинусы.

Две плоскости симметрии со взаимным углом 90° порождают двойную ось в направлении, параллельном линии пересечения плоскостей. В соответствующем полном символе $mm2$ три последовательных места связаны с координатными направлениями xuz : $\overset{x}{m} \overset{y}{m} \overset{z}{2}$. Двойка на последнем месте или ее отсутствие указывают на угол 90° между порождающими плоскостями.

Если порождающие плоскости образуют между собой угол 45° , то их произведением будет четверная ось симметрии. В соответствующем тетрагональном символе уже нет смысла первую букву связывать с направлением x , а вторую — с y , поскольку вторая плоскость "аксиоматически" вытекает из первой за счет четверной оси. Поэтому первая буква тетрагонального символа обозначает сразу оба координатных направления x и y , на втором же месте ставят вторую порождающую плоскость, а именно диагональную. То обстоятельство, что две плоскости образуют угол 45° , отмечается символом четверной оси, который, однако, в тетрагональном символе выносится вперед:

$$\begin{array}{c} z \ x, y \ d \\ 4 \ m \ m \end{array}$$

Примитивных групп класса ромбической пирамиды $mm(2)$ мы насчитали 10 за счет возможности в каждой порождающей позиции иметь любую из четырех букв m, n, c, g при топологической идентичности порождающих позиций.

В случае пока только примитивных групп класса дитетрагональной пирамиды $4mm$, во-первых, позиции m и d ^{x, y} перестают быть топологически идентичными, во-вторых, кратчайшие трансляции, параллельные осям x, y , будут всегда косыми по отношению к диагональным порождающим плоскостям. Поэтому на первом месте мы по-прежнему можем иметь любую из четырех букв m, n, c, g , на втором же m всегда будет чередоваться с g и $c - n$. В тетрагональных группах различие между g и c столь же резкое, как и в ромбо-пирамидальном классе.

Всего, таким образом, получаем восемь примитивных групп класса $4mm = C_{4v}$:

$P4mm, P4nm, P4cm, P4gm, P4mc, P4nc, P4cc, P4gc$.

В случае центрированной тетрагональной решетки к обеим порождающим плоскостям будут косые трансляции и, кроме того, диагональная плоскость сама будет центрированной. В результате первая буква символа будет чередоваться, хотя и по-иному, а именно m с n , а g с c , вторая же буква символа m будет идентична с n и одновременно чередоваться с плоскостями двойного скольжения (c и g).

Таким образом, приходим к двум группам:

$$C_{4v}^9 = I4mm \text{ и } C_{4v}^{10} = I4cm.$$

Но снова при центрированности диагональной плоскости ячейки для нее возникает возможность стать "алмазной" плоскостью²³ и соответственно мы имеем еще две группы:

$$C_{4v}^{11} = I4_1md \text{ и } C_{4v}^{12} = I4_1cd.$$

Две плоскости симметрии со взаимным углом 30° порождают шестерную ось. В этом случае за счет шестерной оси идентичными становятся не только координатные, но и диагональные направления. Направление второй порождающей плоскости сейчас совпадает с высотой эле-

²³ Плоскости d особенно характерны в структуре алмаза.

ментарного ромба, или с апофемой соответственного правильного шестиугольника, или, что одно и то же, с длинной диагональю ромба (e). Таким образом, полная расшифровка гексагонального символа для класса дигексагональной пирамиды будет $\overset{z}{6} \overset{x, y e}{m m}$.

К каждой из порождающих плоскостей всегда найдем косую трансляцию, но топологически две порождающие плоскости различны. И таким образом, имеем четыре соответствующие группы: $P6mm$, $P6cc$, $P6cm$ и $P6mc$. Плоскости m в обоих положениях чередуются с g , а плоскости $c - c n$.

Переходя к голоэдрическим группам, найдем, что в примитивных тетрагональных группах горизонтальная плоскость может быть либо m , либо n . Допущение для нее $g = b$ немедленно повлекло бы за собой (за счет четверной оси) появление второй $g = a$. Плоскость стала бы плоскостью с двойным скольжением и обязательно должна была бы быть центрированной вопреки допущению. Таким образом, приходим к 16 примитивным группам в тетрагональной голоэдри $D_{4h} = \frac{4}{m} mm$, а именно $P \frac{4}{m} mm, P \frac{4}{m} nm, P \frac{4}{m} cm, P \frac{4}{m} gm, P \frac{4}{m} mc, P \frac{4}{m} nc, P \frac{4}{m} cc, P \frac{4}{m} gc$, и еще к восьми со знаменателями n .

В гексагональных группах горизонтальной плоскостью может быть лишь зеркальная и никакая другая. В самом деле, допущение скольжения вдоль какой-либо координатной оси сразу привело бы к скольжению вдоль другой оси (а также вдоль диагонали) и, следовательно, к центрированности базисного ромба и уменьшению его осей вдвое, и такой процесс шел бы далее с бесконечным уменьшением длины осей.

Следовательно, и гексагональных голоэдрических групп (D_{6h}) четыре:

$$P \frac{6}{m} mm, P \frac{6}{m} cc, P \frac{6}{m} cm \text{ и } P \frac{6}{m} mc^{24}.$$

²⁴ В настоящем издании работы [15] символы пространственных групп заменены на принятые в "Интернациональных таблицах" [69]. (Примеч. ред.)

Непримитивные (и не сводящиеся к примитивным) тетрагональные группы удобно рассматривать в гранецентрированной решетке F , и тогда первой буквой будут символизироваться диагональные плоскости объемноцентрированной решетки, и наоборот. Так как теперь и основание ячейки центрировано, то в отношении первых двух букв мы имеем дело с двумя возможностями: $F\frac{4}{m}m$ — и $F\frac{4}{d}d$ —. Чтобы изучить возможности диагональных плоскостей в этом аспекте, возвращаемся к объемноцентрированному аспекту I и видим, что за счет косой трансляции у нас m будет чередоваться с n и g — с c .

Итак, приходим к четырем группам: $D_{4h}^{17} = F\frac{4}{m}mm$, $D_{4h}^{18} = F\frac{4}{m}mc$, $D_{4h}^{19} = F\frac{4}{d}dm$ и $D_{4v}^{20} = F\frac{4}{d}dc$. Возвращение к объемноцентрированным решеткам совершается безболезненно для двух первых групп. Что касается двух последних, то, учитывая, что плоскостей d всегда два сорта и в одной скольжение идет по одной диагонали, а в другой (параллельной) — по второй диагонали, увидим, что в аспекте I обе горизонтальные плоскости d заменяются на g . Итак,

$$D_{2h}^{17} = I\frac{4}{m}mm, D_{4h}^{18} = I\frac{4}{m}cm, D_{4h}^{19} = I\frac{4}{g}md = I\frac{4}{a}md \text{ и}$$

$$D_{4h}^{20} = I\frac{4}{g}cd = I\frac{4}{a}cd.$$

Плоскости d и чередующиеся с ними d' имеют скольжение по разным диагоналям. Чередуются также и горизонтальные плоскости g , а именно b с a . В справочниках указывают только a .

Две плоскости симметрии со взаимным углом 45° порождают четверную ось. Горизонтальные составляющие скользких плоскостей смещают порожденную ось в перпендикулярном к ней направлении, вертикальные же составляющие вливаются в эту ось. От взаимодействия двух плоскостей из числа m, n, c, g вертикальная составляющая в сумме может быть равна либо целой трансляции либо ее половине. В первом случае четверная ось

остается поворотной, во втором характер поворота будет таков: из исходной точки (0) мы получаем первую с поворотом на 90° и подъемом на $1/2c$, вторая точка повернута на 180° и (при подъеме на целую трансляцию) ее нужно считать на высоте 0, третья снова поднята на $1/2c$ и четвертая совпадает с исходной. Если сочетать эти эффекты на протяжении многих ячеек в вертикальном направлении, то легко увидеть, что такая четверная ось будет двухзаходной винтовой, что и обозначается (в полных символах) 4_2 , например $P4_2nm$, $P4_2tc$.

Чтобы в группе с плоскостями симметрии возникла обыкновенная однозаходная четверная винтовая ось, очевидно, необходимо, чтобы одна из порождающих плоскостей была "алмазной" со скольжением в четверть диагонали, и следовательно, в сочетании с плоскостями симметрии обыкновенные — однозаходные — четверные винтовые оси возможны только в непримитивных группах. Так как плоскости d всегда двух сортов со скольжением в разные стороны, то в этих группах одновременно присутствуют правая однозаходная ось 4_1 и левая $4_{-1} = 4_3$. Полные обозначения соответственных групп:

$$C_{4v}^{11} = I4_1md, C_{4v}^{12} = I4_1cd, D_{4h}^{19} = I\frac{4_1}{a}md \text{ и } D_{4h}^{20} = I\frac{4_1}{a}cd.$$

Аналогичным образом в гексагональных группах при наличии результирующей вертикальной полутрансляции в двух порождающих плоскостях мы получаем трехзаходные шестерные винтовые оси (пример: структура вюрцита, рис. 82). Обыкновенные однозаходные шестерные винтовые оси в группах с плоскостями симметрии невозможны. Соответствующие полные символы для ранее приведенных групп с осями 6_3 :

$$P6_3tc \text{ и } P6_3ct, \text{ а также } P\frac{6_3}{m}tc \text{ и } P\frac{6_3}{m}ct.$$

Если в голоэдрических группах откинуть вертикальные плоскости, но сохранить их произведение — четверную и соответственно шестерную ось, мы придем к группам классов $C_{4h} = \frac{4}{m}$ и $C_{6h} = \frac{6}{m}$, а именно

$$C_{4h}^1 = P\frac{4}{m}, C_{4h}^2 = P\frac{4_2}{m}, C_{4h}^3 = P\frac{4}{n}, C_{4h}^4 = P\frac{4_2}{n},$$

$$C_{4h}^5 = I \frac{4}{m}, \quad C_{4h}^6 = I \frac{4_1}{a}.$$

Нет отдельной группы $I \frac{4_2}{m}$, ибо, как легко понять, в группах с косыми трансляциями оси 4_2 всегда чередуются с осями 4 , точно так же как оси 4_1 с 4_3 .

Однозаходные винтовые оси порядка выше 2 невозможны при горизонтальной плоскости симметрии, и так как другие горизонтальные плоскости в гексагональной системе невозможны, то класс C_{6h} имеет только две пространственные группы симметрии:

$$C_{6h}^1 = P \frac{6}{m} \text{ и } C_{6h}^2 = P \frac{6_3}{m}.$$

От тетрагональных групп прямой переход к кубическим. В кубической системе все три координатных направления не только топологически идентичны, но и непосредственно связаны друг с другом тройными осями. В кубическом символе на первом месте ставим буквы, отвечающие координатным на-

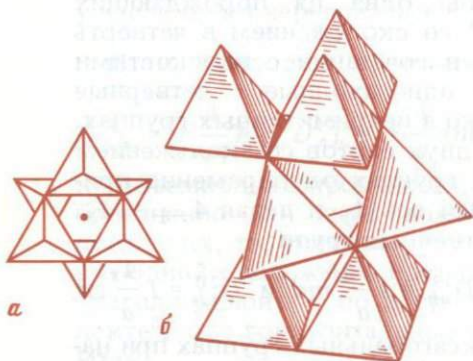


Рис. 82. Трехзаходная шестерная ось в структуре из тетраэдров (вюрцита)
а — план; б — аксонометрия

правлениям с объединением в одном символе и направлений x, y и направления z , и, следовательно, накладываем на этот символ тетрагональные ограничения для обоих положений. Второе место кубического символа предназначается для направления объемной диагонали куба, т.е. на втором месте просто ставится 3 как символ тройной оси. На третьем месте стоит буква, характеризующая диагональные плоскости; ее регулируют тетрагональные ограничения для диагональных плоскостей. Иногда

кубический символ $\overset{x, y, z}{m} \overset{d}{3} m$ разворачивают в полный $\frac{4}{m} \frac{3}{3} \frac{2}{m}$.

Разобранные выше тетрагональные ограничения для на-

правления z позволяют и в кубической голоэдри на первом месте иметь лишь m или n . Диагональные ограничения чередуют на третьем месте m с g и с n (в примитивных решетках).

В кубическом символе в отличие от тетрагонального естественно вместо c ставить n , и мы приходим к следующим выражениям для четырех примитивных групп кубической голоэдри:

$$O_h^1 = Pm\bar{3}m, O_h^2 = Pn\bar{3}n, O_h^3 = Pm\bar{3}n \text{ и } O_h^4 = Pn\bar{3}m.$$

Группы с одной центрированной гранью (A, B, C) в кубической системе невозможны. Группы же F просто повторяют соответствующие тетрагональные, но с объединением двух координатных символов:

$$O_h^5 = Fm\bar{3}m, O_h^6 = Fm\bar{3}c, O_h^7 = Fd\bar{3}m, O_h^8 = Fd\bar{3}c.$$

В случае объемноцентрированной решетки мы должны в объемноцентрированных выражениях групп $D_{4h}^{17} = I\frac{4}{m}mm$

и $D_{4h}^{20} = I\frac{4}{g}c(g)d$ объединить (за счет тройной оси) координатные плоскости первого и второго мест и тогда получим

$$O_h^9 = Im\bar{3}m \text{ и } O_h^{10} = Ig\bar{3}d = Ia\bar{3}d.$$

Весьма любопытны группы класса тетрагонального скаленоэдра $D_{2d} = \bar{4}2m$ с зеркальной четверной осью. Последняя, как известно из основ кристаллографии, порождается плоскостью симметрии во взаимодействии с наклоненной к ней под углом 45° двойной осью. В минералогии и в элементарной кристаллографии принято делать координатным направление двойной оси, и плоскости сим-

метрии тогда попадают в диагональное положение $\frac{z}{4} \frac{x, y}{2} m$. Если ячейка примитивная, то двойные оси могут быть либо поворотные, либо винтовые. Что же касается последнего символа, то в силу косоого расположения его плоскостей к трансляциям (координатным осям) для него имеются две возможности: m в чередовании с g и с в чередовании с n . Таким образом, приходим к четырем примитивным группам:

$$D_{2d}^1 = P\bar{4}2m, D_{2d}^2 = P\bar{4}2c, D_{2d}^3 = P\bar{4}2_1m \text{ и } D_{2d}^4 = P\bar{4}2_1c.$$

Опытный материал по тонкой структуре кристаллов показал, что желание кристаллографов-минералогов иметь в классе тетрагонального скаленоздра двойные оси параллельными кратчайшим трансляциям осуществляется не всегда и существуют кристаллы, в которых кратчайшим трансляциям параллельны нормали к плоскостям симметрии: $\bar{4}m2$. При таком порядке символов для последнего из них вариантов нет, ибо при косом расположении трансляции к двойным осям последние всегда чередуются с винтовыми, и наоборот. Для символа же плоскости в этом случае возможны все четыре буквы. Таким образом, получаем еще четыре примитивные группы:

$$D_{2d}^5 = P\bar{4}m2, D_{2d}^6 = P\bar{4}c2, D_{2d}^7 = P\bar{4}g2 \text{ и } D_{2d}^8 = P\bar{4}n2$$

(несоответствие порядка — историческое).

Чтобы не идти против минералогических традиций, можно в качестве элементарного квадрата взять не примитивный, а базоцентрированный, что всегда возможно, как это известно из элементарного учения о 14 решетках. Тогда символы плоскостей и двойных осей меняются местами, и мы получим (в минералогической установке)

$$D_{2d}^5 = C\bar{4}2m, D_{2d}^6 = C\bar{4}2c, D_{2d}^7 = C\bar{4}2g, D_{2d}^8 = C\bar{4}2n.$$

Формально и первым четверем примитивным группам можно придать базоцентрированный аспект с антиминералогическим расположением осей и плоскостей:

$$D_{2d}^1 = C\bar{4}m2, D_{2d}^2 = C\bar{4}c2, D_{2d}^3 = C\bar{4}m2_1 \text{ и } D_{2d}^4 = C\bar{4}c2_1.$$

В случае объемноцентрированной решетки и диагонального расположения плоскостей симметрии, согласно сказанному выше, поворотные двойные оси чередуются с винтовыми; плоскости m становятся идентичными с n , а чередующиеся с ними плоскости со скольжением g становятся плоскостями двойного скольжения, причем вторым скольжением будет c и, следовательно, такая группа будет одна: $I\bar{4}2m$, но зато возникает возможность "алмазных" диагональных плоскостей d в группе $I\bar{4}2d$.

При расположении плоскостей, параллельном сторонам примитивного квадрата, число групп сокращается с четырех до двух за счет чередования m с n и c с g : $I\bar{4}m2$ и $I\bar{4}c2$.

В справочниках в силу исторических причин номера непримитивных групп не соответствуют естественному порядку и, кроме того, группы с плоскостями симметрии,

параллельными кратчайшим трансляциям, по указанному выше желанию согласоваться с минералогическими справочниками иногда дают в гранецентрированной решетке F :

$$D_{2d}^9 = F\bar{4}2m(I\bar{4}m2), D_{2d}^{10} = F\bar{4}2c(I\bar{4}c2), D_{2d}^{11} = I\bar{4}2m \text{ и} \\ D_{2d}^{12} = I\bar{4}2d.$$

Формально и для двух последних возможен гранецентрированный аспект.

Все группы D_{2d} характеризуются зеркальной осью 4-го порядка, не имеющей никаких разновидностей, и потому, если отбросить плоскости, то останутся всего две группы класса $S_4 = \bar{4}$, а именно $S_4^1 = P\bar{4}$ и $S_4^2 = I\bar{4}$.

Чтобы от групп D_{2d} перейти к кубическим группам класса гексаэдра $T_d = \bar{4}3m$, надо, сохранив символы диагональных плоскостей, объединить символ $\bar{4}$ вертикальной оси с символами 2 координатных осей. Объединенный символ будет стоять на первом месте (координатные направления), объединение выразится тройкой на втором месте. При объединении двойные оси превращаются в зеркальные четверные: это возможно для осей поворотных, но невозможно для винтовых. Точно так же объединение невозможно для базоцентрированных групп. Таким образом, из восьми примитивных групп класса D_{2d} превращаются в кубические только две первые и мы имеем из $D_{2d}^1 = P\bar{4}2m - T_d^1 = P\bar{4}3m$ и из $D_{2d}^2 = P\bar{4}2c - T_d^2 = P\bar{4}3n$. Разница в номерах — "историческая", и, кроме того, вместо c в кубической группе естественна чередующаяся с c плоскость n .

Зато все непримитивные D_{2d} превращаются в T_d , а именно из $D_{2d}^9 = F\bar{4}2m$ имеем $T_d^2 = F\bar{4}3m$, из $D_{2d}^{10} = F\bar{4}2c - T_d^5 = F\bar{4}3c$, из $D_{2d}^{11} = I\bar{4}2m - T_d^3 = I\bar{4}3m$ и, наконец, из $D_{2d}^{12} = I\bar{4}2d - T_d^6 = I\bar{4}3d$.

Наиболее просто, конечно, получение групп класса додекаэдра $T_h = m\bar{3}$ с исключительно координатными плоскостями. Для этого нужно отобрать из класса $D_{2h} = m\bar{3}m$ те группы, в которых все три плоскости топологически тождественны, и объединить их ставящейся на втором месте тройкой. Basis (боко)центрированные группы при этом, конечно, исключаются.

Приходим к трем примитивным группам, а именно из $Pm\bar{3}m$ к $Pm\bar{3}$ ($= T_h^1$), из $Pn\bar{3}n$ к $Pn\bar{3}$ ($= T_h^2$) и из $Pbca$ (ни одной пары параллельных скольжений) к $Pa\bar{3}$ ($= T_h^6$), далее —

к двум гранецентрированным $Fm\bar{3} (=T_h^3)$ и $Fd\bar{3} (=T_h^4)$ и также к двум объемноцентрированным: из $Im\bar{m}$ к $Im\bar{3} (=T_h^5)$ и из $Ibca$ к $Ia\bar{3} (=T_h^7)$.

Аналогично из групп класса $222 = D_2$ возникают путем обобщения (осью 3 на втором месте символа) отдельных, но одинаковых двоек, соответствующих x, y, z , в один "координатный" символ группы класса тетраэдра $T = 2\bar{3}$, а именно из $P222 - T^1 = P2\bar{3}$, из $F222 - T^2 = F2\bar{3}$, из $I222 - T^3 = I2\bar{3}$, из $P2_1 2_1 2_1 - T^4 = P2_1 \bar{3}$ и, наконец, из $I2_1 2_1 2_1 - T^5 = I2_1 \bar{3}$.

Две ромбические группы с симметрично расположенными непересекающимися дигирами D_2^4 и D_2^2 порождают аналогичные кубические группы, в которых также не пересекаются и тройные оси. В самом деле, если бы последние пересеклись, то немедленно в точке пересечения возникли бы производные пересекающиеся двойные поворотные оси. Это очень важная особенность групп $T^4 = P2_1 \bar{3}$ и $T^5 = I2_1 \bar{3}$, а также тех старших групп, в которые эти две входят подгруппами. Таковы группа пирита $T_h^6 = Pa\bar{3}$, группа эвлитина $T_d^6 = I\bar{4}3d$ и группа граната $O_h^{10} = Ia\bar{3}d$.

Случай двух плоскостей под углом 60° , т.е. случай тройной оси, — особенный. Если одна из порождающих плоскостей проходит вдоль оси x , то вторая проходит по короткой диагонали элементарного ромба, а выше было установлено, что три направления — x, y и d — в гексагональной ячейке тождественны и отмечаются вместе одной буквой в символе. Этой буквой может быть либо m , с которой чередуется g , либо c , с которой чередуется n . Дело усложняется вопросом, как ориентированы порождающие плоскости к осям ячейки: перпендикулярно или параллельно (рис. 83, случаи P и H). Различить эти возможности просто, если ввести в символ "пустышки" — оси 1-го порядка. Первая ориентация — плоскости перпендикулярны к осям и короткой диагонали ячейки — определяет две группы класса дитригональной пирамиды: $P\bar{3}m1$ и $P\bar{3}c1$. Вторая ориентация — плоскости перпендикулярны к длинной диагонали ромба и параллельны сторонам — дает группы $P\bar{3}1m$ и $P\bar{3}1c$.

Однако от классической кристаллографии, опирающейся на минералогическую, идет требование, чтобы в тригональных группах за оси x, y принимались направления, перпендикулярные к плоскостям симметрии, т.е. чтобы их символы стояли на первом после тройки месте. Этому требованию

можно удовлетворить формально, приняв за стороны элементарного ромба не кратчайшие трансляции, совпадающие с короткой диагональю примитивного ромба, а более длинные, совпадающие с длинной диагональю ромба (рис. 84). Такая укрупненная "дважды базоцентрированная" ячейка обозначается символом H . Ее объем, очевидно, в три раза больше ячейки P . Теперь $P31m = H3m1$ и $P31c = H3c1$. Конечные единицы можно отбрасывать, и мы приходим к обозначениям

$$C_{3v}^1 = P3m; C_{3v}^2 = H3m; C_{3v}^3 = P3c; C_{3v}^4 = H3c.$$

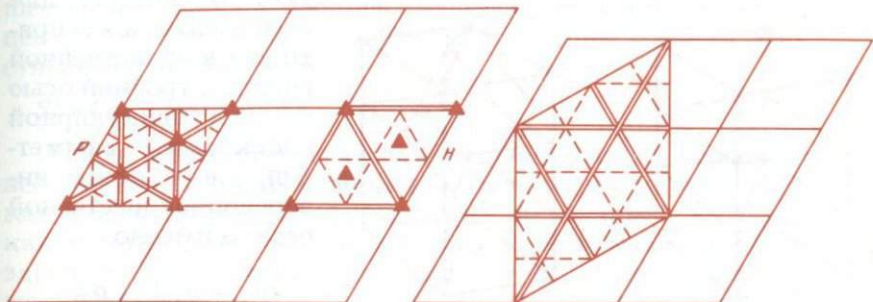


Рис. 83. Ориентация плоскости симметрии в гексагональной ячейке по типам $P3m1$ (P) и $P31m$ (H)

Рис. 84. Ячейка типа H с тремя узлами гексагональной сетки в ячейке

Тройная ось, если к ней нет перпендикулярной плоскости симметрии, т.е. если это не шестерная инверсионная ось, допускает, кроме примитивной гексагональной ячейки, еще дважды (по объему) центрированную ячейку, которую обычно называют ромбодрической, так как из решетки с такой большой (с тремя узлами) ячейкой можно выделить симметричную примитивную ячейку в виде ромбоэдра с одним узлом (рис. 85). Такая ячейка допускает лишь перпендикулярные к осям плоскости симметрии (через ребра ромбоэдра), и, следовательно, ромбодрических групп будет две:

$$C_{3v}^5 = R3m \text{ и } C_{3v}^6 = R3c.$$

Переход к классу дитригональной бипирамиды (тригональной голоэдри) $D_{3h} = \frac{3}{m}2$ путем добавки гори-

горизонтальной плоскости симметрии возможен только от первых четырех групп класса C_{3v} , но не от ромбоэдрических, поскольку горизонтальная плоскость симметрии невозможна в ромбоэдрической решетке.

Тройная ось совместно с перпендикулярной плоскостью симметрии образует шестерную инверсионную ось $\bar{6}$, и четыре соответствующие группы будут

$$D_{3h}^1 = P\bar{6}m2; \quad D_{3h}^2 = P\bar{6}c2; \quad D_{3h}^3 = H\bar{6}m2; \quad D_{3h}^4 = H\bar{6}c2.$$

Если в группах класса D_{3h} отбросить вертикальные плоскости симметрии (а с ними и двойные оси), то исчезают ориентиры для осей ячейки, и мы приходим к единственной группе с тройной осью и перпендикулярной плоскостью симметрии, т.е. с одной инверсионной шестерной осью, а именно

$$C_{3h}^1 = P \frac{3}{m} = P\bar{6}.$$

Если угол 30° составляют плоскость

симметрии и ось 2-го порядка, то их результирующей будет шестерная зеркальная ось. К сожалению, в современных справочниках ее обозначают $\bar{3}$ (как тройную инверсионную ось), а соответствующий класс гексагонального (дитригонального) скаленоэдра $\bar{3}m = D_{3d}$. Как и в предыдущих классах, возможны две ориентации образующих элементов по отношению к сторонам ячейки, причем если плоскость симметрии перпендикулярна к стороне, то двойная ось параллельна последней, и наоборот. Группы класса D_{3d} повторяют (и рентгенометрически от них неотличимы) все — как примитивные, так и ромбоэдрические — группы класса C_{3v} , а именно

$$D_{3d}^1 = H\bar{3} \frac{2}{m}; \quad D_{3d}^2 = H\bar{3} \frac{2}{c}; \quad D_{3d}^3 = P\bar{3} \frac{2}{m}; \quad D_{3d}^4 = P\bar{3} \frac{2}{c};$$

$$D_{3d}^5 = R\bar{3} \frac{2}{m}; \quad D_{3d}^6 = R\bar{3} \frac{2}{c}.$$

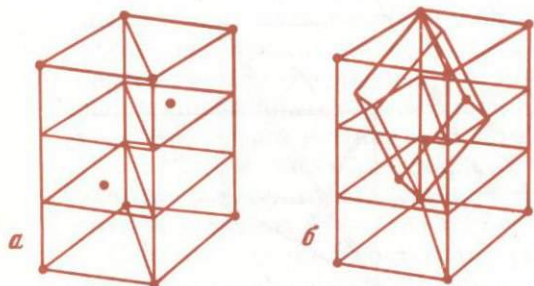


Рис. 85. Дважды центрированная гексагональная ячейка (а) и соответствующий ей примитивный ромбоэдр (б)

Двойки в числителе обычно отбрасываются и применяется сокращенная запись:

$$D_{3d}^1 = H\bar{3}m; \quad D_{3d}^2 = H\bar{3}c; \quad D_{3d}^3 = P\bar{3}m; \quad D_{3d}^4 = P\bar{3}c; \\ D_{3d}^5 = R\bar{3}m; \quad D_{3d}^6 = R\bar{3}c.$$

Прибавка к этим группам горизонтальной плоскости симметрии приводит к ранее рассмотренным группам гексагональной голоэдри D_{6h} . Отбрасывание плоскостей и двойных осей с сохранением порожденной ими зеркальной оси приводит к двум группам класса ромбоэдра S_6 (исчезают горизонтальные реперы). В современных справочниках шестерную зеркальную ось разлагают на тройную ось и центр симметрии: $S_6 = C_{3i}$. Соответствующие две пространственные группы:

$$S_6^1 = C_{3i} = P\bar{3} \quad \text{и} \quad S_6^2 = C_{3i} = R\bar{3}.$$

Иногда в кристаллографии (Е.С. Федоров, А. Шёнфлис) все системы с одними двойными осями рассматриваются как подсистемы единой дигональной системы, которая, как и тетрагональная, распадается на семь классов: голоэдриа — $D_{2h} = m\bar{2}m$, гемиморфия — $C_{2v} = m\bar{2}$, энантиоморфная гемиедриа — $D_2 = 222$, параморфная гемиедриа — $C_{2h} = \frac{2}{m}$ и три тетартоздри, отвечающие каждая дигире: $C_2 = 2$ с поворотной дигирой, $C_s = m = \bar{2}$ с инверсионной дигирой (плоскость симметрии) и $S_2 = C_i = \bar{1}$ с зеркальной дигирой (центр симметрии).

Первые три из этих семи классов уже разобраны. К группам параморфной гемиедриа (моноклинная голоэдриа) придем, отбросивши в группах D_{2h} вертикальные плоскости симметрии, а также произведения каждой из них на горизонтальную плоскость (т.е. горизонтальные дигиры), но сохранив произведение двух исчезающих вертикальных плоскостей, т.е. вертикальную дигиру.

Следуя традициям минералогической кристаллографии, направление дигиры делаем осью u , которую принято располагать горизонтально.

При отсутствии вертикальных плоскостей симметрии, а также горизонтальных дигир исчезают реперы для принудительного фиксирования горизонтальных координатных осей и потому отпадает необходимость центрированного базиса. Если почему-либо кристаллографы в прошлом

при установке кристалла фиксировали оси, отвечающие центрированному базису, то простой сменой осей (рис. 86) мы всегда можем без особого труда перейти к примитивной ячейке, в которой значительно проще, например, рентгенографические расчеты, и лишь затем для согласования с исходными данными вновь вернуться к базоцентрированному аспекту.

Если грань (*B*) не центрирована, то из остальных граней ячейки может быть центрирована только одна: либо *A*, либо *C*. В справочниках для моноклинных центрированных групп обычно выбирают *C* и эту же грань делают плоскостью проекции.

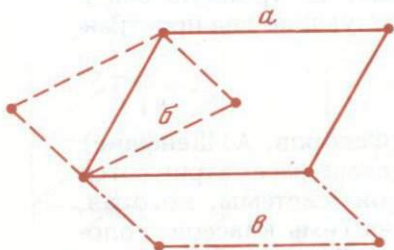


Рис. 86. Центрировка косоугольной грани в моноклинной ячейке не приводит к новой решетке. Ячейки *a*, *b*, *c* представляют одну и ту же (примитивную) решетку

Хорошо известно из элементарного учения о 14 решетках, что простой заменой осей можно вместо аспекта *C* той же решетки придать объемноцентрированный аспект *I*.

Таким образом, в символах групп моноклинной голоэдри $C_{2h} = \frac{2}{m}$ для

каждого из трех знаков символа имеется две возможности: *P* и *C*; 2 и 2_1 ; *m* и

скользящая плоскость. Первыми двумя группами будут $P \frac{2}{m}$ и $P \frac{2_1}{m}$. В центрированном аспекте они будут $C \frac{2}{m} (= B1 \frac{2}{m} 1 = C11 \frac{2}{m})$ и $C \frac{2_1}{m} (= B1 \frac{2_1}{m} 1 = C11 \frac{2_1}{m})$, а потому нейтральной их характеристикой являются обозначения с номерами C_{2h}^2 и C_{2h}^1 .

В группах моноклинной сингонии скольжение может быть параллельным любой оси, поэтому скользящие плоскости *c*, *a*, *n* топологически одинаковы. В справочниках принято направлять его вдоль оси *c*, и мы имеем две группы:

$$C_{2h}^4 = P \frac{2}{c} \quad \text{и} \quad C_{2h}^5 = P \frac{2_1}{c}.$$

В базоцентрированных группах косая трансляция лежит в центрированной грани *C*. Компонента этой трансляции,

параллельная дигире, из любой исходной плоскости симметрии создаст на расстоянии $\frac{b}{4}$ производную плоскость.

Компонента, параллельная направлению a (грань $C = ba$), согласно изложенному на с. 137, волеется в производную плоскость как дополнительное скольжение. Таким образом, в группе C с исходной зеркальной плоскостью m будет чередоваться плоскость a . Та же косая трансляция заставит чередоваться в плоскости центрированной грани поворотные дигиры с винтовыми. Оба эти обстоятельства могут быть отмечены в развернутом символе группы:

$$C_{2h}^3 = C \frac{2}{m} = C \frac{2(2_1)}{m(a)} \quad (\text{рис. 87}).$$

Если в качестве исходной взять плоскость a , т.е. со скольжением, лежащим в центрированной грани $C = ba$, то, как легко видеть, производной плоскостью будет зеркальная, и мы придем к той же группе

$$C \frac{2}{a} = C \frac{2(2_1)}{a(m)} = C \frac{2}{m} = C_{2h}^3.$$

Новая группа получится, если скольжение не будет лежать в плоскости $C = ba$. Нет причин не выбрать направление скольжения за c , а тогда косая трансляция порождает на $1/4 b$ производную плоскость со скольжением $\frac{c}{2} + \frac{a}{2}$, т.е. n (рис. 88). Итак,

$$C_{2h}^6 = C \frac{2}{c} = C \frac{2(2_1)}{c(n)} = C \frac{2}{n}.$$

В объемноцентрированном аспекте две последние группы будут

$$C_{2h}^3 = I \frac{2}{m} = I \frac{2}{n} \quad \text{и} \quad C_{2h}^6 = I \frac{2}{c} = I \frac{2}{a}.$$

Во всех группах моноклинной голоэдрии мы не указывали центра симметрии, являющегося произведением дигиры на плоскость симметрии. Если его действительно отбросить, то одновременно должны исчезнуть либо плоскость симметрии, либо дигира. В первом случае приходим к трем группам класса сфеноида с одними дигирами:

$$C_1^2 = P2; \quad C_2^2 = P2_1 \quad \text{и} \quad C_3^2 = C2[=C2(2_1)].$$

Во втором случае приходим к четырем группам доминантного класса:

$$C_s^1 = Pm; \quad C_s^2 = Pc; \quad C_s^3 = Cm [= Cm(a)] \quad \text{и}$$

$$C_s^4 = Cc [= Cc(n)].$$

В объемноцентрированном аспекте

$$C_2^3 = I2; \quad C_s^3 = Im = In; \quad C_s^4 = Ic = Ia.$$

Еще раз подчеркнем, что в группе C_s^3 зеркальная плоскость чередуется со скользящей, у которой скольжение лежит в центрированной плоскости, тогда как в группе C_s^4

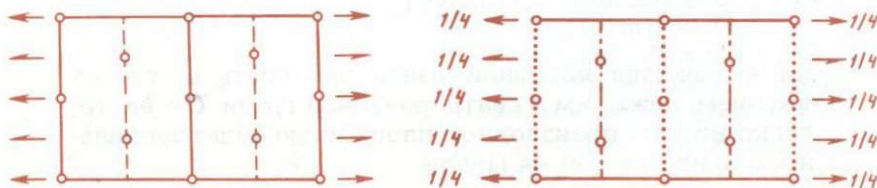


Рис. 87. Пространственная группа $C_{2h}^3 = C2/m$

Рис. 88. Пространственная группа $C_{2h}^6 = C2/c$

чередуются плоскости со скольжениями, не параллельными центрированной плоскости. Эти два скольжения различаются (по величине и направлению) ровно на половину горизонтальной (перпендикулярной к оси b) компоненты косой трансляции ячейки.

В центрированной (базо- или объемно-) группе C_2^3 чередование поворотных и винтовых дигир происходит в плоскостях, параллельных центрированной грани C (или диагональной плоскости при центрировке I).

В классе $C_2 = 2 (= L_2)$ дигира поворотная, в классе $C_s = m = \bar{2} (= L_2)$ — инверсионная, в классе $C_i = \bar{1} (= L_2)$, — зеркальная, т.е. центр инверсии. Таким образом, третья тетраэдрическая диагональная система совпадает с триклинной голоэдрией. Так как зеркальная ось второго порядка не имеет никаких особых направлений, то хотя при описании соответствующих кристаллов возможны центрированные аспекты, но из любой такой ячейки без потери принципиальных преимуществ можно выделить примитивную ячейку $C_i^1 = P\bar{1} (= C\bar{1} = A\bar{1} = F\bar{1} = I\bar{1})$.

Вхождение моноклинных групп в дигональную систему вместе с ромбическими подчеркивает независимость во всех этих группах трех координатных направлений. Если желательно сделать осью y не направление дигиры (поворотной или инверсионной — нормали к соответствующей плоскости), а совместить это направление с другой координатной осью, то это также можно выразить символом с "пустышками" — осями 1-го порядка. Если обычное написание группы $C_2^2 = P2_1$ подразумевает, что с двойной осью совпадает координатная ось y , то более полно это может быть записано так: $C_2^2 = P12_1 1$. Таким же развернутым символом для $C_s^3 = Cm$ будет $C1m1$ или $C1\bar{2}1$.

Если же направление дигиры сделать координатной осью z , то эти группы перепишутся в виде $C_2^2 = P112_1$ и $C_s^3 = C11m$.

Второй класс (гемиздриа) триклинной системы является единственным в моногональной системе. Его нельзя называть асимметрическим, ибо хотя в нем отсутствуют элементы макросимметрии, но он обладает, подобно всем кристаллографическим классам, основным элементом симметрии — решеткой. Формула $P1$ для C_1^1 может быть заменена и на $C1, F1, I1$.

Чтобы получить осевые (с одними осями), или трапецеэдрические, группы, нужно по принципу Ю.В. Вульфа из групп соответствующих ²⁵ старших классов отбросить все плоскости симметрии. Ранее это было сделано для гемиздриа и тетартоэдриа дигональной системы (классы $D_2 = 222$ и $C_2 = 2$). Чтобы вывести группы класса тетрагональной пирамиды $C_4 = 4$, обращаемся к группам класса $C_{4v} = 4mm$. Легко убедиться, что восьми примитивным группам этого класса отвечают всего лишь две осевые группы, а именно группам $P4mm, P4gm, P4cc$ и $P4nc$ осевая группа $C_4^1 = P4$ и группам $P4cm, P4nm, P4tc$ и $P4gc$ осевая группа $C_4^3 = P4_2$. В группе $P4$ все четверные оси — поворотные, в группе $P4_2$ все четверные оси — винтовые двухзаходные. Та или иная осевая группа как подгруппа исходной C_{4v} , очевидно, определяется четностью или нечетностью суммы вертикальных компонент скольжения в паре порождающих плоскостей.

²⁵ То есть имеющих плоскости симметрии, параллельные осям разбираемого класса и, следовательно, попарно их порождающие.

Обе группы $P4$ и $P4_2$ показаны на рис. 89. Если четверные оси в вершинах элементарного квадрата считать исходными, то четверная ось в центре есть производная. Так как каждая четверная ось в то же время является двойной, то на рис. 89 мы видим и производные двойные оси, а именно в серединах сторон элементарного квадрата. Возникновение производных осей и качественное их отличие от порождающих иллюстрируем на примере паркета из квадратов (рис. 90). Каждая паркетина обладает лишь четверной (она же двойная) осью в центре. При укладке паркетин по закону трансляций видим, что между каждыми двумя соседними (по ребру) паркетинами возникает производная (которой не было в отдельной паркетине) двойная ось, а на стыке каждой четырех паркетин — производная четверная ось. Математически последняя теорема формулируется так: произведение поворота

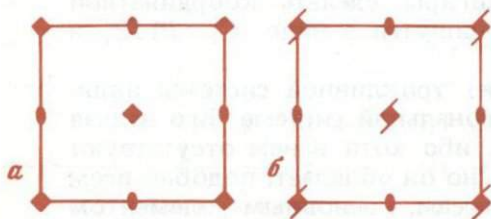
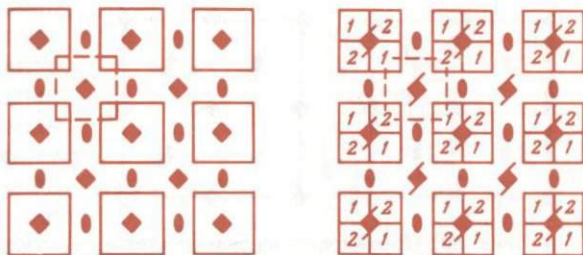


Рис. 89. Тетрагональные примитивные группы
а — $P4$; б — $P4_2$

вокруг оси 4-го порядка (в центре паркетины) на трансляцию (расстояние, на котором паркетины повторяются) есть (производная) четверная ось, располагающаяся в вершине прямого угла, опирающегося на трансляцию. Случай группы $P4_2$ иллюстрируется укладкой паркетин, каждая из которых составлена из двух пар квадратов на разных высотах (ось 4_2). Легко видеть, что при их укладке (рис. 91) посередине между парами соседних паркетин возникнет по двойной оси и на стыке четырех паркетин — по такой же оси 4_2 .

Четыре непримитивные группы класса C_{4v} с косою трансляцией порождают две соответствующие непримитивные осевые группы (рис. 92), а именно пара групп без алмазных плоскостей ($I4mt$ и $I4cm$) дают одну группу $I4 = I4(4_2)$, в которой, как видно из рис. 92, а, чередуются за счет косою трансляции оси 4 и 4_2 . Пара групп с алмазными плоскостями $I4md$ и $I4cd$ порождает одну группу $I4_1 = I4_1(4_{-1}) = I4_1(4_3)$, в которой чередуются (см. рис. 92, б) правые (4_1) и левые ($4_{-1} = 4_3$) однозаходные винтовые оси 4-го порядка, взаимно энантиоморфные.

Сравнивая рис. 92, *a* и b^{26} , мы видим между ними весьма большое сходство: осям 4 и 4_2 на одном из них соответствуют в одинаковых точках элементарного квадрата на другой оси 4_1 и 4_3 . На рис. 92, *a* горизонтальная трансляция из осей 4 и 4_2 порождает в качестве производных аналогичные оси 4 и 4_2 , тогда как косая трансляция с вертикальной компонентой из оси 4 порождает ось 4_2 по тетрагональному закону (с. 137), а из оси 4_2 — ось 4. Точно так же на рис. 92, *b* горизонтальная трансляция из осей 4_1 и 4_3 выводит такие же оси 4_1 и 4_3 , тогда как косая трансляция с вертикальной компонентой из оси 4_1

Рис. 90. Модель группы $P4$ Рис. 91. Модель группы $P4_2$

выводит в качестве производной энантиоморфную ось 4_3 , и наоборот из оси 4_3 выводится энантиоморфная ось 4_1 по тому же тетрагональному закону.

Так как входящие в 4 и 4_2 двойные оси являются простыми поворотными, то произведением каждой из них на косую (с вертикальной компонентой) трансляцию будет двойная винтовая ось. Так как входящие в 4_1 и 4_3 двойные оси будут винтовыми, то произведением каждой из них на косую трансляцию будет (в аналогичных точках) двойная поворотная ось.

Если сравнить рис. 91, *a* с рис. 88, *a* и *b*, то нетрудно усмотреть, что группа $I4(4_2)$ является совокупностью групп $P4$ и $P4_2$, смещенных друг относительно друга вдоль горизонтальной координатной оси на половину и связанных косой трансляцией.

²⁶ Рис. 92, *a* повторяет соответствующий рисунок в "Интернациональных таблицах". На рис. 92, *b* начало перенесено в точку выхода винтовой оси для более удобного сравнения с рис. 92, *a*.

Наоборот, отбрасывая эту косую трансляцию, по правилам теории групп, мы объемноцентрированную группу $I4(4_2)$ расчленим на два сомножителя, на две примитивные $P4$ и $P4_2$, которые только что были нами порознь выведены из двух различных примитивных групп класса C_{4v} .

Если такой же операции разложения на множители подвергнуть объемноцентрированную группу $I4_1(4_3)$, то мы придем к еще двум новым примитивным энантиоморфным группам: $P4_1$ и $P4_{-1} = P4_3$, которые изображены на рис. 93, а и б. Каждая из них характеризуется одним видом энантиоморфных осей, а именно четверными одно-

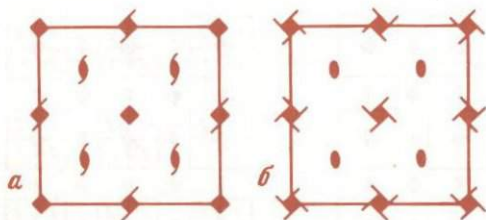


Рис. 92. Объемноцентрированные тетрагональные группы
а — $I4$; б — $I4_1$

заходными винтовыми осями 4-го порядка, правыми в группе $P4_1$ и левыми в $P4_3$. Как видно из укладки паркетин, каждая из которых делится на мелкие квадратики, закручивающиеся на разных уровнях вокруг четверной оси (рис. 94), в таких примитивных группах производной от правых винтовых осей будет правая же, а производной от левых — тоже левая. На общем ребре двух соседних паркетин возникают производные винтовые оси 2-го порядка.

Один лишь сорт энантиоморфных винтовых осей — либо правые, либо левые — невозможен при плоскостях симметрии, и потому энантиоморфные группы не могут быть выведены из примитивных групп с плоскостями симметрии, как это было ранее сделано для групп с незнантиоморфными винтовыми осями: 2_1 и 4_2 (а также 6_3).

Синтез центрированной группы $I4_1(4_3)$ из двух примитивных и обратное разложение ее на сомножители можно продемонстрировать на модели. Чтобы в модель примитивной группы $P4_3$ (см. рис. 94) ввести косую трансляцию с вертикальной компонентой, достаточно в стык между каждыми четырьмя закрученными паркетинами вставить дополнительную паркетину (рис. 95), каждый квадратик которой поднят на половину вертикальной трансляции по отношению к исходной, но закрученны они по тому

же закону (цифры 1, 2, 3, 4 по часовой стрелке). Если, однако, на рис. 95 мы обратим внимание на ставший сейчас возможным пунктирный квадрат, то увидим, что цифры 1, 2, 3, 4 в его вершинах закручиваются в обратном направлении, против часовой стрелки, — иначе говоря, в центре пунктирного квадрата находится энантиоморфная исходной ось 4_1 . Легко видеть, что аналогичные оси 4_1 располагаются и в середине каждой стороны тетрагональной ячейки, и, таким образом, рис. 95 дает нам модель объемноцентрированной группы $I4_1(4_3)$.

Выбросить косую трансляцию из рис. 95 можно двумя

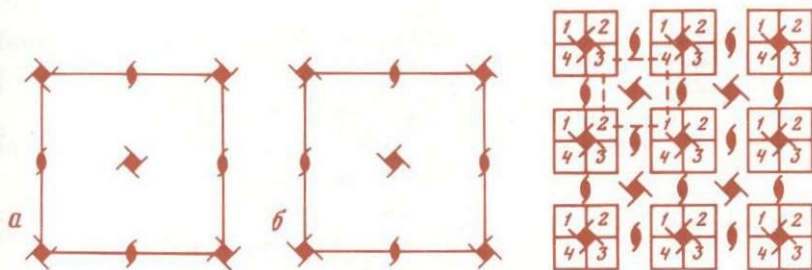


Рис. 93. Энантиоморфные тетрагональные группы
а — $P4_1$; б — $P4_3$

Рис. 94. Модель левой группы $P4_3$

способами: 1) удалить закрученную паркетину из центра тетрагональной ячейки, тем самым будут нарушены пунктирные квадраты с осями 4_1 , и мы вернемся к рис. 94 — модели примитивной группы $P4_3$; 2) в вершинах ячейки рис. 95 удалить из паркетин цифры 1, 3, а в центральной паркетине — цифры 2, 4. Как видно из рис. 96, пунктирный квадратик при этом сохраняется, т.е. сохраняется ось 4_1 , но все паркетин перестают быть модельными символами оси 4_3 , хотя в центре каждой паркетин сохраняется винтовая ось 2_1 , и, таким образом, рис. 96 дает нам модель второго сомножителя группы, а именно примитивной группы $P4_1$.

В справочниках порядок шести групп класса C_4 такой:

$$C_4^1 = P4; \quad C_4^2 = P4_1; \quad C_4^3 = P4_2; \quad C_4^4 = P4_{-1} = P4_3;$$

$$C_4^5 = I4 \quad \text{и} \quad C_4^6 = I4_1.$$

Чтобы получить группы класса тетрагонального трапецоэдра $D_4 = 422$ обращаемся к группам класса $D_{4h} = \frac{4}{m} mm$ и откидываем все плоскости симметрии, сохраняя их попарные произведения: четверные и двойные оси.

Исходя из 16 примитивных голоэдрических групп, получим всего лишь четыре трапецоэдрические группы. В самом деле, вертикальными осями могут быть лишь 4 и 4_2 в зависимости от четности или нечетности сумм вертикальных компонент скольжения у пары порождающих плоскостей. А так как в примитивных группах алмазные

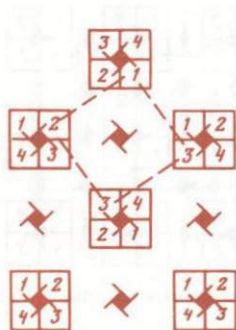


Рис. 95. Модель объемноцентрированной группы $I4_1$.

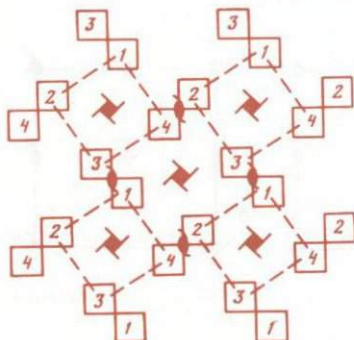


Рис. 96. Модель правой группы $P4_1$.

плоскости невозможны, то эти компоненты равны либо нулю, либо половине. В горизонтальных диагональных направлениях за счет косой трансляции всегда чередуются оси 2 и 2_1 ; что касается координатных направлений, то здесь мы будем иметь либо одни оси 2, либо одни 2_1 (в зависимости от четности или нечетности суммы горизонтальных компонент скольжения в парах порождающих плоскостей симметрии).

Четыре возможные группы: $P422$, $P42_12$, $P4_222$ и $P4_22_12$.

Обратившись к справочникам, найдем, что именно в таком порядке четыремя четверками и расположены 16 примитивных групп класса D_{4h} :

Общая подгруппа

$$D_4^1 = P422$$

$$D_{4h}^1 = P \frac{4}{m} mm$$

$$D_{4h}^2 = P \frac{4}{m} cc$$

$$D_{4h}^3 = P \frac{4}{n} gm$$

$$D_{4h}^4 = P \frac{4}{n} nc$$

Общая подгруппа

$$D_4^5 = P4_2 22$$

$$D_{4h}^9 = P \frac{4_2}{m} mc$$

$$D_{4h}^{10} = P \frac{4_2}{m} cm$$

$$D_{4h}^{11} = P \frac{4_2}{n} gc$$

$$D_{4h}^{12} = P \frac{4_2}{n} nm$$

Общая подгруппа

$$D_4^2 = P42_1 2$$

$$D_{4h}^5 = P \frac{4}{m} gm$$

$$D_{4h}^6 = P \frac{4}{m} nc$$

$$D_{4h}^7 = P \frac{4}{n} mm$$

$$D_{4h}^8 = P \frac{4}{n} cc$$

Общая подгруппа

$$D_4^6 = P4_2 2_1 2$$

$$D_{4h}^{13} = P \frac{4_2}{m} gc$$

$$D_{4h}^{14} = P \frac{4_2}{m} nm$$

$$D_{4h}^{15} = P \frac{4_2}{n} mc$$

$$D_{4h}^{16} = P \frac{4_2}{n} cm$$

Легко проверить, что, действительно, в каждой группе, например второй четверки, сумма вертикальных компонент второй и третьей букв равна нулю, а сумма горизонтальных (параллельных координатной оси) компонент первой и второй букв равна половине.

Четыре непримитивные группы класса D_{4h} попарно порождают всего две осевые группы класса $D_4 = 422$. Пара групп без алмазных плоскостей дает группу $I422$, в которой чередуются оси 4 и 4_2 , а из двух групп с алмазными плоскостями возникает группа $I4_1 22$, в которой однозаходные винтовые правые оси (4_1) чередуются с левыми ($4_{-1} = 4_3$). В горизонтальных направлениях поворотные двойные оси как диагональные, так и координатные (параллельные осям элементарной ячейки) чередуются с винтовыми, но только диагональные чередуются с ними в одной плоскости, тогда как координатные поворотные и винтовые расходятся по разным уровням.

Снова замечаем, что в группе $I4_122$ оси 4_1 и 4_3 связаны друг с другом аналогично осям 4 и 4_2 группы $I422$, причем группу $I422$ можно рассматривать как синтез из двух примитивных групп $P422$ и $P4_222$, а следовательно, и группа $I4_122$ представляет собой произведение двух примитивных групп $P4_122$ и $P4_322$, на которые (выкидывая косую трансляцию) мы и раскладываем группу $I4_122$. Примитивные группы $P4_122$ и $P4_322$ содержат каждая только правые или только левые винтовые однозаходные четверные оси и потому не могут быть получены из примитивных групп с плоскостями симметрии.

Как указано, в группе $I422$ параллельные координатным осям x , y поворотные оси 2 чередуются с винтовыми 2_1 . Они взаимно связаны косой трансляцией с вертикальной компонентой. Параллельные координатным осям дигиры 2 и 2_1 совершенно равноправны. Можно за основные взять поворотные оси 2 и тогда винтовые оси 2_1 будут производными либо считать основными оси 2_1 , а производными 2 . Соответственно этому и группу $I422$ можно разлагать на примитивные не одним, а двумя способами: не только на $P422$ и $P4_222$ с координатными поворотными дигирами, как это сделано выше, но также и на иные два "сомножителя", а именно на $P42_12$ и $P4_22_12$ с координатными винтовыми дигирами. Совершенно аналогично и группа $I4_122$ разлагается на примитивные также двумя способами: на $P4_122$ и $P4_322$ с координатными поворотными дигирами и на группы $P4_12_12$ и $P4_32_12$ координатными (горизонтальными) винтовыми дигирами.

Таким образом, примитивных групп в классе тетрагонального трапецоэдра оказывается восемь. Нумерация их идет по сугубо формальному принципу:

$$D_4^1 = P422; \quad D_4^2 = P42_12; \quad D_4^3 = P4_122; \quad D_4^4 = P4_12_12; \\ D_4^5 = P4_222; \quad D_4^6 = P4_22_12; \quad D_4^7 = P4_322; \quad D_4^8 = P4_32_12.$$

Еще две непримитивные: $D_4^9 = I422$ и $D_4^{10} = I4_122$.

Совершенно аналогично выводятся кубические группы класса гироэдра $O = 432$. Из четырех примитивных групп класса O_h , а именно из $Pm3m$, $Pn3n$, $Pm3n$ и $Pn3m$, соответственно четности и нечетности сумм параллельных скольжений в порождающих плоскостях имеем: из первых двух — группу $O^1 = P432$ с поворотными четверными

осями, а из вторых двух — группу $O^2 = P4_2 32$ с двухзаходными четверными винтовыми осями.

Четыре гранецентрированные группы O_h порождают: пара без алмазных плоскостей — группу $O^3 = F432$ и пара групп с алмазными плоскостями — группу $O^4 = F4_1 32$. Две объемноцентрированные группы O_h порождают каждая по объемноцентрированной группе $O^5 = I432$ и $O^8 = I4_1 32$. Снова в группах O^3 и O^5 чередуются оси 4 и 4_2 , а в группах O^4 и O^8 чередуются оси 4_1 и 4_3 .

Снова усматриваем, что, подобно тому как в группе $O^5 = I432$ основным мотивом является чередование осей 4 и 4_2 , сопряженных диагональными трансляциями, так и в группе $O^8 = I4_1 32$ основной мотив — совершенно аналогичное чередование осей 4_1 и 4_{-1} ($=4_3$) и, подобно тому как группа $O^5 = I432$ раскладывается на две примитивные: $O^1 = P432$ и $O^2 = P4_2 32$, так и группа $O^8 = I4_1 32$ раскладывается на две примитивные: $O^7 = P4_1 32$ и $O^6 = P4_3 32$ в каждой из которых однозаходные четверные оси лишь либо правые, либо левые. Номера восьми групп этого класса оказываются историческими: примитивные группы имеют номера не по порядку: 1, 2, 6 и 7.

Мы не останавливаемся подробно и только называем само собой разумеющимся более сложный прием получения групп сначала $O^1 = P432$ и $O^2 = P4_2 32$ путем разложения гранецентрированной группы $O^3 = F432$ на четыре части: две группы $P432$ и две $P4_2 32$ (четыре части поскольку, как хорошо известно, гранецентрированная решетка составлена четырьмя друг в друга вставленными примитивными). Аналогично получают и группы $O^6 = P4_3 32$ и $O^7 = P4_1 32$ путем разложения гранецентрированной группы $O^4 = F4_1 32$ снова на четыре части: две $P4_3 32$ и две $P4_1 32$.

Не слишком ли сложно выводить примитивные группы путем разложения центрированных?

Группы $P4_1$, $P4_2$, $P4_{-1} = P4_3$ действительно могут быть выведены много проще, если исходить из основного положения теории групп, которое в кристаллографии звучит так: всякий элемент симметрии, порождаемый двумя другими ("произведение" этих двух элементов), может существовать и самостоятельно после исчезновения обоих породивших элементов. Имея в решетке четверную ось (рис. 97), ставим вопрос, как связаны между собой точки A и B , точки B и C , C и D . Очевидно, они связаны поворотами вокруг четверной оси плюс трансляция, параллельная

этой оси, суммарно же — винтовыми поворотами вокруг четверной оси. Поворотная четверная ось одновременно является и винтовой осью 4_1 . Пока поворотная ось 4 существует и сохраняются мелкие трансляции (см. рис. 97), эти винтовые повороты и им соответствующая ось 4_1 теряются, растворяются в поворотной оси 4. Но ось 4 может в решетке исчезнуть, и одновременно могут исчезнуть и трансляции. По основной для кристаллического вещества теореме последние исчезнуть совсем не могут, но могут укрупниться, например в четыре раза. Независимо от их исчезновения произведение их на ось 4 остается, и мы

имеем в укрупненной решетке самостоятельную винтовую ось 4_1 . Очевидно, таким же образом мы приходим к решеткам с самостоятельными осями 4_{-1} или 4_2 .

Гораздо труднее, однако, вывод всех групп для тех классов, в которых оси нескольких сортов, т.е. для групп трапецеэдрических классов D_n и кубических T и O . В то время как непараллельные плоскости симметрии, и зеркальные и скользящие, всегда пересекаются, для осей поворотных и винтовых это не обязательно. Выше было отмечено, что непересечение главных осей характерно для групп T_h^6 , T_h^7 и

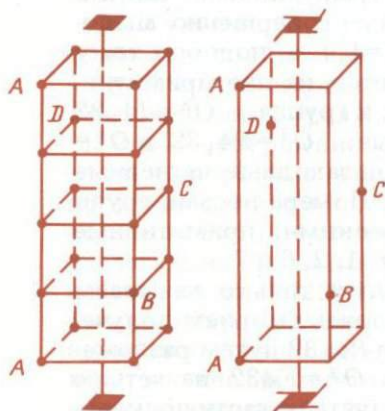
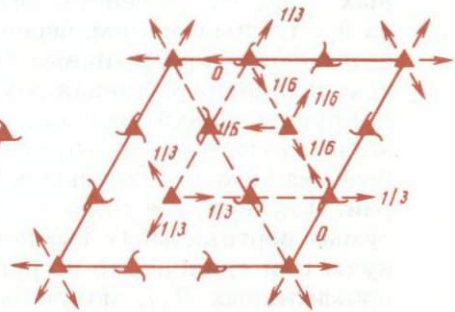
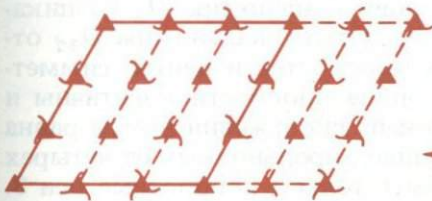


Рис. 97. Генезис винтовой 4-ной оси из 4-ной поворотной

их подгрупп T^4 и T^5 , а также для некоторых групп класса D_2 . Той же особенностью — непересечением горизонтальных дигир с главной осью — характеризуются и некоторые группы класса D_4 , на чем мы выше не считали нужным останавливаться. Исчерпание различных возможностей пересечения и непересечения осей в решетке дело настолько затруднительное, что, например, вывод группы $O^7 = P4_1 32$ (которая, как и $O^6 = P4_3 32$, характеризуется непересекаемостью главных осей) занимает более трех страниц у Е.С. Федорова; у Шёнфлиса же он становится возможным лишь после вывода ряда предварительных лемм. Некоторая искусственность нашего метода искупается его краткостью.

Группы класса тригональной пирамиды $C_3 = 3$ возникают из групп класса дитригональной пирамиды $C_{3v} = 3m$ путем отбрасывания плоскостей. Какую бы из четырех примитивных (с простой, нецентрированной решеткой) групп класса C_{3v} (ср. с. 154—155) мы ни взяли, в каждой сумма вертикальных компонент пары порождающих тригиру плоскостей четная, т.е. все четыре примитивные группы C_{3v} порождают одну осевую группу $C_3^1 = P3$ с поворотной тройной осью. При отсутствии горизонтальных реперов не может быть различия между аспектами P и H , ибо на втором и третьем местах символа всегда пустышки: $P3 = P311$.

Рис. 98. Ромбоэдрическая группа $R3$ Рис. 99. Ромбоэдрическая группа $R32$

Исходя из двух ромбоэдрических групп C_{3v} , приходим к ромбоэдрической осевой группе $C_3^4 = R3$ с чередующимися осями 3 , 3_1 и $3_{-1} = 3_2$ (рис. 98). К группам $C_3^2 = P3_1$ и $C_3^3 = P3_{-1} = P3_2$ приходим методом, изложенным выше в отношении групп $P4_1$ и $P4_3$, но автору кажется предпочтительнее исходить из плана ромбоэдрической группы $R3$ (см. рис. 98). Нужно обратить внимание, что этот план представляет собой три вставленные друг в друга группы: одна $P3$ и две построенные совершенно аналогично, но смещенные на $1/3$ короткой диагонали и с заменой 3 на 3_{-1} и на 3_1 . Связь вставленных групп между собой и с основной группой происходит за счет косых трансляций по теореме, аналогичной использованной на с. 162: если две тройные оси связаны трансляцией, то производная тройная ось располагается в вершине угла в 120° , который

опирается на связывающую трансляцию. Если трансляция содержит компоненту, параллельную оси, то эта компонента вливается в результирующую ось и делает ее винтовой. На рис. 98 косая трансляция (ср. рис. 85) связывает ось 3 в начале с осью 3 в точке $\frac{2}{3} \frac{1}{3}$. Теорема помещает производную ось 3_2 на стороне ячейки в расстоянии $\frac{1}{3}$ от начала. Если косую трансляцию отбросить, то связь между осями 3 и осями 3_2 исчезает, равно как связь между осями 3_1 и осями 3_2 при сохранении (за счет горизонтальных трансляций) связи внутри каждого семейства из одинаковых осей, т.е. семейства осей 3, семейства 3_1 и семейства 3_2 . Таким образом, перед нами действительно три самостоятельные примитивные группы, на которые разбилась исходная непримитивная ромбоэдрическая.

Группы класса тригонального трапецоэдра D_3 возникают из групп класса дитригонального скаленоэдра D_{3d} отбрасыванием вертикальных плоскостей и центра симметрии. Так как все производящие плоскости идентичны и сумма вертикальных компонент скольжения всегда равна нулю или единице, то в группах, производных от четырех примитивных D_{3d} , могут быть только поворотные оси 3. В соответствии с тем, как идут горизонтальные дигиры: вдоль осей элементарной ячейки или перпендикулярно к ним, приходим к двум примитивным группам: $D_3^1 = H321 = P312$ и $D_3^2 = P32 = P321$. Обе ромбоэдрические группы D_{3d}^5 и D_{3d}^6 дают единственную ромбоэдрическую группу в классе D_3 , а именно $D_3^7 = R32$. В последней группе в положениях аналогичных, но взаимно сдвинутых на $1/3$ вдоль оси гексагональной ячейки можно, как и на рис. 98, найти: 1) семейство осей 3, 2) семейство осей 3_1 и 3) семейство осей 3_2 . Оси каждого сорта пересечены горизонтальными дигирами, которые расположены вокруг каждой оси (рис. 99) по соответствующему закону: плоской розеткой вокруг поворотной оси и правым и левым винтами вокруг осей 3_1 и 3_2 . Отбросив косые трансляции, которые связывают между собой три семейства осей, приходим к трем примитивным группам класса D_3 , в каждой из которых вертикальные оси только одного сорта. Все три группы характеризуются установкой P , единственной возможной для непримитивной группы R . Из этих групп одна — $P32$ — уже получена выше, две другие новые: $P3_1 2$

и $P3_22$. Если к группе $P32$ существует параллельная $H32$, то такие же параллельные должны быть и для двух других только что выведенных групп, а именно $H3_12$ и $H3_22$.

Исторический порядок этих $3 \times 2 + 1$, а всего семи групп:

$$D_3^1 = H32; \quad D_3^2 = P32; \quad D_3^3 = H3_12; \quad D_3^4 = P3_12;$$

$$D_3^5 = H3_22; \quad D_3^6 = P3_22 \quad \text{и} \quad D_3^7 = R32.$$

Группы класса гексагональной пирамиды возникают аналогичным приемом из групп дигексагональной пирамиды: из $P6mt$ или $P6sc$ получим P_6 , из $P6mc$ и $P6cm$ — $P6_3$.

Шестерная однозаходная ось не может быть получена в

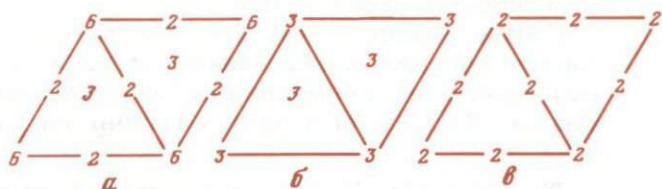


Рис. 100. Группа $P6$ (а) и ее подгруппы $P3$ (б) и $P2$ (в)

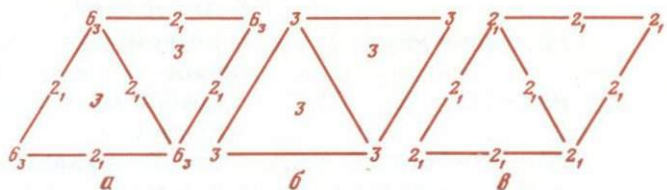


Рис. 101. Группа $P6_3$ (а) и ее подгруппы $P3$ (б) и $P2_1$ (в)

результате пересечения двух плоскостей симметрии, так как если плоскость со скольжением в $1/6$ диагонали и представляется возможной в дважды центрированной гексагональной ячейке, но с ней (с ромбоэдрической ячейкой) несовместима ось 6-го порядка; то же относится и к оси 6_2 (двухзаходная шестерная винтовая). И потому группы $P6_1$, $P6_{-1} = P6_5$, $P6_2$, $P6_{-2} = P6_4$ выводятся только вторым из тех двух методов, которыми были выведены группы класса C_4 . Принципиально важным, однако, представляется еще один метод их вывода.

Многие кристаллографы отрицают самостоятельность шестерной оси и рассматривают ее лишь как механичес-

кое совпадение идущих по одному направлению осей тройной и двойной. Сравнение группы $P6$ с группами $P3$ и $P2$ (рис. 100, $a-e$, причем группа $P2$ дана в установке $P112$) и группы $P6_3$ с $P3$ и $P2_1$ (рис. 101, $a-e$) хорошо это подтверждает. Если знак 6 заменить на 2×3 , а знак 6_3 — на $2_1 \times 3$, то диаграммы групп $P6$ и $P6_3$ действительно прочтутся как механическое наложение одной тригональной и одной дигональной группы. В особенности это относится к производным осям. Шестерные оси производных не имеют, точнее, эти производные оси совпадают с трансляционно идентичными; производные же от тройных и двойных осей разбегаются по характерным, но различным точкам элементарного ромба.

Соответственно этому все группы класса $6 = C_6$ получают попарно складыванием (механическим наложением) всех трех примитивных не ромбоэдрических групп класса $3 = C_3$ с обеими примитивными группами класса $2 = C_2$:

$P3 + P2 = P6 = C_6^1$	с поворотной осью 6-го порядка,
$P3 + P2_1 = P6_3 = C_6^6$	с трехзаходной винтовой осью 6-го порядка,
$P3_1 + P2 = P6_2 = C_6^4$	с правой двухзаходной осью 6-го порядка,
$P3_1 + P2_1 = P6_1 = C_6^2$	с правой однозаходной осью 6-го порядка,
$P3_2 + P2 = P6_4 = P6_{-2} = C_6^5$	с левой двухзаходной осью 6-го порядка,
$P3_2 + P2_1 = P6_5 = P6_{-1} = C_6^3$	с левой однозаходной осью 6-го порядка.

В произведение, определяющее группы класса 6, нельзя ввести множителем единственную ромбоэдрическую группу $C_3^4 = R3$, поскольку ромбоэдрические группы не допускают четной вертикальной оси, а диагональные не могут быть согласованы с двойным центрированием ячейки, требующим производных двойных осей со скольжением в $1/3$ трансляции. Вторым сомножителем не может быть бокоцентрированная дигональная, тоже единственная, группа $C_2^3 = A112$, поскольку это привело бы к тройным осям со скольжением в $1/2$ трансляции.

Группы класса гексагонального трапецоэдра $622 = D_6$ возникают в результате попарного сложения всех трех

примитивных групп класса $32 = D_3$ и обеих примитивных групп класса $2 = C_2$.

При этом "перемножении" групп каждая из трех горизонтальных дигир класса 32 вступает во взаимодействие с вертикальной дигирой класса 2 и дает производную дигиру, также горизонтальную, но перпендикулярную к первой. Таким образом, возникает шесть горизонтальных дигир класса 622 : три перпендикулярные к сторонам (и к короткой диагонали) элементарного ромба и три им параллельные, и этим самым обеспечивается одинаковый результат, будем ли мы исходить из группы $D_3^1 = H32$ или же из $D_3^2 = P32$. Одинаковые (между собой) результаты получаются и от двух групп с осями 3_1 , а также от двух групп с осями 3_2 :

$$(H) P32 + P2 = P622 = D_6^1,$$

$$(H) P32 + P2_1 = P6_3 22 = D_6^2,$$

$$(H) P3_1 2 + P2 = P6_2 22 = D_6^3,$$

$$(H) P3_1 2 + P2_1 = P6_1 22 = D_6^4,$$

$$(H) P3_2 2 + P2 = P6_4 22 = P6_{-2} 22 = D_6^5,$$

$$(H) P3_2 2 + P2_1 = P6_5 22 = P6_{-1} 22 = D_6^6.$$

Горизонтальные поворотные дигиры, как и в других гексагональных группах, чередуются с параллельными им винтовыми.

Обратившись к полному списку пространственных групп симметрии, фигурирующему (но без вывода) в каждом современном курсе рентгеноструктурного анализа, читатель убедится, что нами в предыдущем изложении разобраны все без исключения 230 пространственных групп. Для каждой группы указаны характерные ее особенности, а также выявлены ее связи как с себе подобными членами того же класса симметрии, так и с группами старшими и младшими.

Метод назван классным, поскольку он хорошо себя оправдал на занятиях со студентами физико-математического факультета (г. Горький). В большинстве вузов и до сих пор обучение геометрической кристаллографии сводится к твердому усвоению систем, классов и форм при разборе хотя и большого, но принципиально ограниченного количества деревянных моделей. Несмотря на всегда готовые ответы, ни один кристаллограф не сочтет

эту тренировку балластом. Методы настоящей статьи позволяют осуществлять такую же тренировку и в микрокристаллографии. Готовые ответы не должны смущать, ведь и при обучении интегральному исчислению фигурирует лишь весьма ограниченное число непосредственно интегрируемых функций, и однако сто тысяч первое их повторение каждым математиком совершенно необходимо, несмотря на одни и те же ответы²⁷.

Многие вопросы, впервые здесь затронутые, и ответы на них явились результатом разработки всей темы совместно с проф. Г.Б. Бокием.

РОСТЕЙШИЙ ПРИЕМ ВЫВОДА ФЕДОРОВСКИХ [РОСТРАНСТВЕННЫХ] ГРУПП [20]

По ряду (педагогических) причин преподавание этих групп симметрии удобно начинать [15] с ромбических классов $mm2$ и mmm и, в частности, с примитивных групп. При этом мы просто отбираем все комбинации по три из четырех сортов [15] плоскостей симметричности: m , n , c , g (a или b) — с тем ограничением, чтобы они не повторяли друг друга в результате, например, перестановки координатных осей, но с возможностью иметь повторения внутри тройки, т.е. одна и та же буква может занимать одновременно и две и три позиции.

Группы (примитивные) ромбической голоэдри mmm удобно представить в виде таблицы с двумя колонками:

$Pmmm$	$Pnnn$
$Pmnn$	$Pnmm$
$Pmna$	$Pnna$
$Pmna$	$Pnma$
$Pscm$	$Pscn$
$Pbam$	$Pban$
$Pbcm$	$Pbcn$
$Pcca$	$Pbca$

Так как три взаимно перпендикулярные плоскости всегда пересекаются, то, фиксируя в соответствующей точ-

²⁷ Более полно классный метод развит в учебнике, вышедшем под редакцией Н.В. Белова в 1976 г. [19]. (Примеч. ред.)

ке начало координат, мы немедленно находим положения 2-ных осей трех направлений, их качество (2 или 2_1), а затем положения центров симметрии, в один из которых обычно и переносится начало.

Указанный способ покоится на понятии сходственности федоровских групп, положении, согласно которому из каждой пространственной группы после замены в ней всех элементов симметрии с трансляционными компонентами (плоскостей скольжения, винтовых осей) на одноименные — сходственные — без этих компонентов и после параллельного сдвига всех элементов симметрии к единой общей точке мы получим одну и только одну из 32 точечных групп.

Вышеописанный вывод есть прием обратный, с помощью которого мы сначала восстанавливаем трансляционные компоненты в самих плоскостях, чтобы затем анализом найти и их сдвиги.

Поскольку центры симметрии не могут породить сходственных элементов симметрии с трансляционными компонентами, то желательно не трогать их во всех стадиях вывода, т.е. не сдвигать их из начала (координат).

Легко видеть, что результатом трех последовательных отражений в трех плоскостях симметричности любой федоровской группы класса mtt будет инверсия в одном из восьми центров симметрии элементарной (пока примитивной) ячейки. Каждый из семи центров симметрии, помимо начального (точнее, инверсия через этот центр), есть результат умножения (соответствующей операции) на одну из комбинаций (по одной, по две, по три) из трех трансляций a , b , c :

$$i_{\frac{1}{2}00} = i_{000} \times a, \quad i_{0\frac{1}{2}\frac{1}{2}} = i_{000} \times (b + c),$$

$$i_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}} = i_{000} \times (a + b + c).$$

Если центры симметрии остаются все время неподвижными, то сущность вывода 16 примитивных групп сводится к добавлению к группе $Pmtt$ указанных семи комбинаций. Каждая вводимая трансляция, однако, при этом делится на две половины, которые вводятся в разные плоскости.

При вхождении половинки трансляции в плоскость, ей параллельную, получается плоскость скольжения. При вхождении половинки трансляции в плоскость, к ней нор-

мальную, последняя сдвигается из начала на одну четверть трансляции:

$${}_0 m_x \times a/2 = \frac{1}{4} m_x.$$

В справедливости последнего условного равенства легко убедиться, проследив судьбу любой точки xuz на чертеже или с помощью координат.

В симморфной группе $D_{2h}^1 = Pmmm$ нет дополнительных и подлежащих распределению трансляций, что можно записать в виде

$$(1) Pm + 0, m + 0, m + 0 = Pmmm.$$

Одну дополнительную трансляцию, например параллельную оси x , мы, разбив ее на две половинки, можем распределить двумя способами: либо обе половинки передать не "своей" плоскости $X = uz$, но двум другим, т.е. плоскостям $Y = zx$ и $Z = xy$, и тогда получим

$$(2) Pm + 0, m + \frac{1}{2}a, m + \frac{1}{2}a = Pmaa$$

(при стандартном [69] выборе осей это группа $Pcsm$), либо одну половинку сохранить за "своей" плоскостью X и лишь другую передать второй плоскости:

$$(3) Pm + 1/2a, m + 0, m + 1/2a = Pm^x ma$$

(или $Pm^x am$, но у нас уже сразу получалась стандартная форма). Значком x мы пометим сдвиг плоскости из начала (начального центра симметрии). В дальнейшем мы не будем также писать подразумевающихся половинок в первоначальных формулах.

Две дополнительные трансляции, например a и b , после разбиения каждой на две половинки можно распределить по трем сортам m уже шестью способами: тремя симметричными и тремя несимметричными. Прежде всего распределяем обе половинки каждой трансляции не по "своим" плоскостям и приходим к группе

$$(4) Pm + b, m + a, m + a + b = Pban.$$

В этой группе ни одна из плоскостей не отходит от начала и крестики отсутствуют. В следующей группе, наоборот, обе первые плоскости сдвигаются и обе вторые половинки дополнительных трансляций передаются тре-

твей плоскости:

$$(5) Pm + a, m + b, m + a + b = Pm^x m^x n$$

с крестиками у обеих первых плоскостей.

В третьем симметричном решении, сдвинув первые две плоскости, мы между ними же распределяем и вторые половинки дополнительных трансляций:

$$(6) Pm + a + b, m + b + a, m + 0 = Pb^x a^x m.$$

Несимметричное решение невозможно при остающихся на месте плоскостях. При обеих сдвинутых несимметричным решением будет

$$(7) Pm + a, m + b + a, m + b = Pm^x a^x b$$

(или в стандартном виде $Pbc^x m^x$).

При одной сдвинутой плоскости двумя решениями будут

$$(8) Pm + a + b, m + a, m + b = Pb^x ab$$

(если в стандартном виде $Pc^x ca$),

$$(9) Pm + a + b, m + 0, m + a + b = Pb^x mn$$

(стандартная форма $Pmna^x$).

При трех дополнительных трансляциях решений семь. Из них два симметричны в отношении всех трех координатных осей. В первом нет сдвигов плоскостей из начала:

$$(10) Pm + b + c, m + c + a, m + a + b = Pnnn.$$

Во втором симметричном случае все три плоскости сдвинуты и в них входят половинки других, не "своих", трансляций по циклическому закону:

$$(11) Pm + a + b, m + b + c, m + c + a = Pb^x c^x a^x.$$

Несимметричное решение при трех сдвинутых плоскостях возможно только одно:

$$(12) Pm + a + b + c, m + b, m + c + a = Pn^x m^x a^x (=D_{2h}^{16}!).$$

При двух сдвинутых плоскостях два решения (полу-)симметричны:

$$(13) Pm + a + c, m + b + c, m + a + b = Pc^x c^x n;$$

$$(14) Pm + a + b + c, m + b + a + c, m + 0 = Pn^x n^x m.$$

Одно несимметрическое решение:

$$(15) Pm + a + b + c, \quad m + b + c, \quad m + a = Pn^x c^x a$$

(в стандартном виде $Pb^x cn^x$).

При одной сдвинутой плоскости и трех подлежащих распределению трансляциях одно единственное решение:

$$(16) Pm + a + b + c, \quad m + a + c, \quad m + b = Pn^x nb$$

(в стандартном виде $Pnn^x a$).

Применение этого приема к выводу 10 примитивных групп класса $mm2$ совершенно элементарно, и мы не останавливаемся на нем. Однако представляет интерес применение его к выводу примитивных групп энантиоморфного класса 222. При обычном способе приходится перебрать все случаи пересечения и перекрещивания поворотных и винтовых осей. Сейчас же мы исходим из симморфной группы $P222$ и замечаем, что в любом направлении дополнительная трансляция может быть прибавлена (двумя своими половинками) лишь одним единственным способом, и таким образом три асимморфные группы вызываются поочередным добавлением одной трансляции, двух и трех:

$$D_2^1 = P222; \quad D_2^2 = P2, \quad 2 + c, \quad 2 + c = P22^x 2_1;$$

$$D_2^3 = P2 + a + b, \quad 2 + b + a, \quad 2 + 0 = P2_1^x 2_1^x 2;$$

$$D_2^4 = P2 + a + b, \quad 2 + b + c, \quad 2 + c + a = P2_1^x 2_1^x 2_1^x.$$

Следует заметить, что сейчас меняет качество оси (из поворотной делает винтовой) как раз "своя" трансляция, а сдвигают обе другие.

Легко также видеть, что сейчас изменяется и основная теорема, а именно в результате воздействия на точку трех взаимно перпендикулярных осей мы вернемся либо к исходной точке, либо к трансляционно идентичной.

Предлагаемый прием вывода пространственных групп вообще весьма близок к методу самого Е.С. Федорова [14, 21], но значительно разнится от шёнфлисовского [67], который всегда исходил из осевой группы Зонке [75] и разыскивал в ней подходящие позиции для центра симметрии, превращавшего осевую группу в голоэдрическую.

ЕЩЕ О ПРОСТЕЙШЕМ ПРИЕМЕ ВЫВОДА
ФЕДОРОВСКИХ ГРУПП [22]

Предложенный нами [20] метод вывода федоровских (пространственных) групп симметрии по принципу неподвижных (не принимающих в себя трансляционных компонент) точек в ячейке требует некоторого минимального напряжения при разбиении вводимых трансляций различными ("симметричными" и "полусимметричными") способами. Однако после того как это проделано читателем один раз, он может представить результаты, например, для примитивных групп ромбической голоэдрии в виде хорошо запоминаемой схемы из двух столбцов [15]:

$Pmmm$	$Pnnn$
$Pmmn$	$Pnnm$
$Pmta$	$Pnna$
$Ptna$	$Pnta$
$Pcct$	$Pccn$
$Pbat$	$Pban$
$Pbst$	$Pbcn$
$Pcca$	$Pbca$

Сейчас и без обращения к вспомогательному чертежу с тремя пересекающимися плоскостями в начале можно расставить у плоскостей крестики, обозначающие по [20] смещение соответственной плоскости из начала, т.е. сразу получить формулу, лежащую в основе окончательного графика, стандартного по "Интернациональным таблицам" [69, 23].

Подробно это делается, если во всех приведенных 16 формулах явно выписать все полутрансляции и далее довести число каждого их сорта до двух с помощью "своих" [20] половинок, что и выражается затем крестиком. Например, группа $Pbcn$ подробно записывается так: $Pm + b$, $m + c$, $m + a + b$, и мы видим, что в ней не хватает "своих" одной a и одной c и тем самым окончательной формой группы будет $Pb^x c n^x$. Либо с помощью подробной записи, либо осуществляя ее в уме, приходим к 16 формулам, немедленно переводящимся в графики:

$Pmmm$	$Pnnn$
$Pm^x m^x n$	$Pn^x n^x m$
$Pm^x m a$	$Pnn^x a$

$Pmna^x$	$Pn^x m^x a^x$
$Pcctm$	$Pc^x c^x n$
$Pb^x a^x m$	$Pban$
$Pbc^x m^x$	$Pb^x c n^x$
$Pc^x ca$	$Pb^x c^x a^x$

В таком виде графики голоэдрических ромбических групп соответствуют второй половине I тома "Интернациональных таблиц". В первой половине для трех групп избрано другое начало как более богатое симметрией, а именно в группах $Pn\bar{3}n$ и $P6h$, в существующей здесь точке 222 (пересечение трех двойных осей) с величиной симметрии 4 против симметрии 2 у голого (здесь) центра симметрии $\bar{1}$. В группе $Pm\bar{3}n$ по той же причине начало взято в позиции $mm\bar{2}$.

Предлагаемый метод непосредственного получения группы в стандартном виде (для вычерчивания графика) весьма оправдывает себя для тетрагональной системы, в частности для голоэдрии. Снова исходим из симморфной группы (1) $P4/m\bar{3}m$. Результатом пересечения трех порождающих плоскостей: двух вертикальных со взаимным углом 45° и горизонтальной — будет зеркальная ось $\bar{4}$ с особой точкой, совпадающей с точкой пересечения указанных трех плоскостей. Таких точек в элементарной ячейке (примитивной) четыре: 000 , $00\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$. Из элементарных теорем "умножения" осей на трансляции следует, что трансляциями, взаимно связывающими эти четыре точки, будут c , b , $c + b$, которые и подлежат рассмотрению по трем позициям тетрагонального символа. В случае одной лишь трансляции c получаем после разбиения c на две половины: (2) $P4/m\bar{2}c$, (3) $P4/m^x\bar{2}c$ и (4) $P4/m^x\bar{2}c$. Это формулы первого издания "Интернациональных таблиц". По новому стандарту второго издания мы должны писать: (2) $P4/m\bar{2}c$, (3) $P4_2/m^x\bar{2}c$ и (4) $P4_2/m^x\bar{2}c$.

Трансляцию b удобно разбить на два слагаемых геометрически (рис. 102): $b/2 + a/2$ и $b/2 - a/2$, и соответственно будем ими воздействовать на координатную плоскость m и диагональную:

$$(5) P4/m, m + b - a, m + n = P4/m\bar{2}c^x.$$

Далее вводим трансляцию с теми же приемами, что в случаях (2), (3), (4):

$$(6) P4/m, m + b - a + c, m + n + c = P4/mn^x c^x;$$

$$(7) P4/m + c, m + b - a, m + n + c = P4_2/m^x b^x c^x;$$

$$(8) P4/m + c, m + b - a + c, m + n = P4_2/m^x n^x m^x.$$

Во второй половине примитивных групп тетрагональной голоэдрии трансляционную компоненту $b/2 - a/2 = n'$ всегда получает горизонтальная плоскость за счет одной из двух вертикальных — координатной в первых четырех

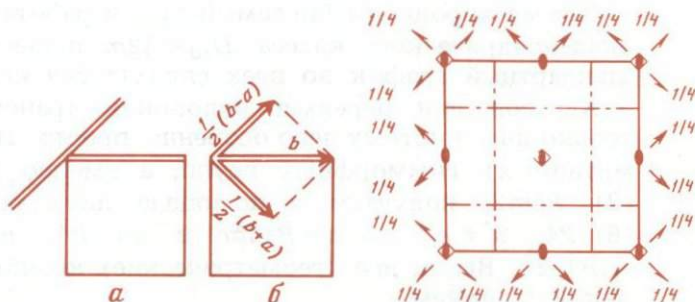


Рис. 102. Вертикальные порождающие плоскости симметрии в симморфной группе тетрагональной голоэдрии (а) и распределение по этим плоскостям двух компонент порождающей асимморфные группы трансляции (параллельной координатной оси) (б)

Рис. 103. Федоровская группа $D_{2d}^8 = P\bar{4}n2$ с горизонтальными двойными осями, смещенными от точки $\bar{4}$ как вдоль горизонтали, так и вдоль вертикали

(9)–(12) группах и диагональной во второй четверке (13)–(16):

$$(9) P4/m + b - a, m, m + n = P4/nmm^x;$$

$$(10) P4/m + n, m + c, m + n + c = P4/ncc^x;$$

$$(11) P4/m + n + c, m, m + n + c = P4_2/n^x mc^x;$$

$$(12) P4/m + n + c, m + c, m + n = P4_2/n^x cm^x;$$

$$(13) P4/m + n, m + n, m = P4/nb^x m;$$

$$(14) P4/m + n, m + n + c, m + c = P4/nn^x c;$$

$$(15) P4/m+n+c, \quad m+n, \quad m+c = P4_2/nb^x c;$$

$$(16) P4/m+n+c, \quad m+n+c, m = P4_2/nn^x m.$$

В результате из 16 случаев в 13 мы приходим к графику со стандартным началом в особой точке зеркальной оси $\bar{4}$ (конечно, когда через эту точку проходит еще горизонтальная зеркальная плоскость, то ее симметрия повышается до $4/m$), и лишь в шести случаях начало переносится в более богатые симметрией и центросимметричные точки: в группах $P4_2/nbm$ и $P4/nnc$ в точки 422 , в группах $P4_2/mmc$, $P4_2/mcm$, $P4_2/mbc$ и $P4_2/mnm$ начало смещается на $1/4c$ в точки mmm и $2/m$.

Весьма хорошо разбираемый прием работает для групп скаленоэдрического класса $D_{2d} = \bar{4}2m$, и здесь получается стандартный график во всех случаях без исключения²⁸.

Адресов для передачи половинок трансляций здесь только два, и потому дело особенно просто. Из двух (примитивных) симморфных групп, а именно (1) $P\bar{4}2m$ и (2) $P\bar{4}m2$, получаем с помощью двух половинок c : (3) $P\bar{4}, 2+c, m+c = P\bar{4}2^x c$ и (4) $P\bar{4}, m+c, 2+c = P\bar{4}c2^x$. Вводя две (геометрические) компоненты трансляции b , имеем

$$(5) P\bar{4}, 2+b-a, m+b+a = P\bar{4}2_1^x m^x;$$

$$(6) P\bar{4}, m+b-a, 2+b+a = P\bar{4}b^x 2^x.$$

Добавляя половинки (обязательно две) вертикальной трансляции c , получаем

$$(7) P\bar{4}2_1^{xx} c \quad \text{и} \quad (8) P\bar{4}n^x 2^{xx}.$$

Два крестика у двойной оси обозначают, что эти оси смещены из точки $\bar{4}$ ($\bar{4}$) как вдоль горизонтальной координатной оси, так и вдоль вертикальной (рис. 103).

В случае центрированных групп того же класса особые точки $\bar{4}$ ($\bar{4}$) в $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ и $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ становятся трансляционно идентичными точкам 000 и $00\frac{1}{2}$, но зато появляются но-

²⁸Мы всюду говорим об особой точке зеркальной оси $\bar{4}$, тогда как в интернациональных символах фигурирует особая точка инверсионной оси $\bar{4}$. Хорошо известно, что в тетрагональной системе эти точки совпадают.

вые особые точки в $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{4}$, $\frac{1}{2} 0 \frac{3}{4}$ (вместе со связанными с ними косой трансляцией $0 \frac{1}{2} \frac{1}{4}$ и $0 \frac{1}{2} \frac{3}{4}$). Первая из них связана с началом трансляций $\frac{1}{2} (b + a) + \frac{1}{2} c$.

Оперируя сначала теми же трансляциями, что и в случае примитивных групп, мы из симморфных (9) $I\bar{4}2m$ и (10) $I\bar{4}m2$ можем получить лишь одну несимморфную, а именно (11) $I\bar{4}c2$, ибо в центрированных группах (ср. [15]) диагональные $m \equiv n$ и чередуются с $b \equiv c$, тогда

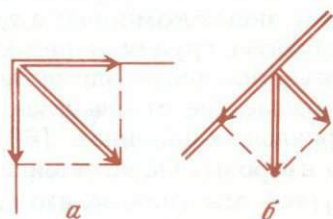


Рис. 104. Расположение порождающей плоскости симметрии и (горизонтальных) двойных осей в центрированной симморфной скаленоэдрической группе и соответствующее разложение трансляции, порождающей асимморфную группу (а) и разложение трансляции, воздействующей на диагональную плоскость (б)

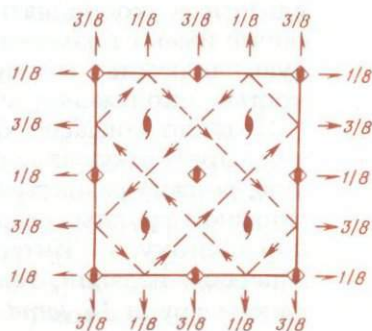


Рис. 105. Федоровская группа $D_{2d}^{12} = I\bar{4}2d$ с алмазными плоскостями симметрии

как координатные m чередуются с n независимо от b , чередующихся с c .

Обратившись к новой трансляции, мы по-прежнему разлагаем ее на две компоненты в одной координатной плоскости и в другой: $\frac{1}{2} b + \frac{1}{4} c$, $\frac{1}{2} a + \frac{1}{4} c$ (рис. 104, а).

Так как центрирована не координатная грань, но диагональная плоскость, то ни та, ни другая компонента не могут влиться в координатную плоскость, т.е. производная от $I\bar{4}m2$ группа невозможна. В случае производной группы от симморфной $I\bar{4}2m$ первая компонента вливается в ось 2,

превращая ее в 2_1 и смещая по оси z на $c/8$, вторую же разлагаем на компоненту, перпендикулярную диагональной плоскости $\frac{1}{4}(b+a)$ и на параллельную $\frac{1}{4}(b-a+c)$ (рис. 104, б), и приходим к группе (12) $\bar{I}4_2d$ с алмазными плоскостями скольжения (рис. 105).

Среди центрированных групп тетрагональной голоэдрии существует только одна симморфная (17) $I4/mmm$. Ей соответствует (18) $I4/mct$, и обеим этим группам соответствует по одной алмазной: (19) $I4_1/mmd$ и (20) $I4_1/mcd$. Очевидно, что компоненты трансляции $1/2(b+a+c)$ те же, что и в случае группы $\bar{I}4_2d$; по-прежнему они не могут влиться в координатную (вертикальную) плоскость, но сейчас имеют возможность воздействовать на горизонтальную плоскость: а) опустив ее на $c/8$ и б) сделав ее плоскостью скольжения с трансляционной компонентой $a/2$.

Правило, согласно которому любая компонента трансляции, преобразующей симморфную группу в несимморфную, должна разбиться по двум основным элементам симморфной группы, сразу вскрывает не отмеченную до сих пор ошибку в "Интернациональных таблицах" [69] (как в первом издании, так и во втором). Обратившись к графикам групп $I4_1/amd$ и $I4_1/acd$, мы увидим, что по сравнению с первым во втором имеется добавочная $c/2$ только в одной координатной плоскости. Если обязательную вторую половину ввести в горизонтальную плоскость, то это значит, что в чертеже группы $I4_1/acd$ нужно изменить порядок горизонтальных плоскостей: на уровне $c/8$ будет b , а не a . Если же оставить как то изображено, то надо стрелку на алмазной плоскости сменить на обратную, как и следует из чертежа, стоящего в "Интернациональных таблицах" [69] рядом с точками общего положения.

1Б УСТАНОВКЕ КРИСТАЛЛОВ ИЗШИХ СИСТЕМ [24]

Одному из авторов этой статьи неоднократно приходилось высказываться о кристаллохимии как о разделе кристаллографии, основная задача и цель которой помочь соседним наукам лучше разобраться в собственной области за счет предоставляемых кристаллохимией точных снимков

атомного расположения их соединений, сначала статических, но их увеличивающееся во времени число приводит к пониманию и динамики процессов. На геологическом факультете кристаллохимия играет очерченную полезную роль в минералогии, петрографии, в объединяющей их геохимии. Кристаллохимия очень тесно связана с рентгеноструктурным анализом, и приходится признать, что до сих пор даже в геологической кристаллохимии большую роль играют рентгенологи-физики, зачастую без чутя к тому огромному багажу, который скопила минералогия за многие века своего существования. Хуже, что некоторая прямолинейность физиков, связанная с недостаточной компетентностью в каменном царстве, оказывает нежелательное воздействие и на "нетвердых" минералогов, но тем не менее жаждущих казаться передовыми.

Примером подобного непродуманного и неоправданного вмешательства в классическую минералогическую кристаллографию можно назвать якобы рационалистическую пропаганду считать особое направление моноклинных кристаллов не осью Y , а "вертикальной" осью Z , что якобы диктуется аналогией со средними кристаллографическими системами. Такое объединение названий двух сортов осей кажется очевидным для неестественника, но классический кристаллограф и прежде всего минералог хорошо знает, что вытянутость кристалла, с которой он, не задумываясь, связывает вертикальную ось Z , в большинстве случаев не совпадает с особым направлением моноклинного кристалла, которому морфолог и предоставляет вторую ось Y . Это хорошо видно на значительной части деревянных моделей, по которым студент знакомится с основами кристаллографии, в частности на простейших моделях пироксенов и амфиболов.

Перпендикулярной к морфологической оси Z стала "геометрическая" ортоось $Y(b)$, еще одна ей перпендикулярная, не связанная с симметрией ось — клиноось $X(a)$ — оказалась в руках минералогических кристаллографов, быть может бессознательно, весьма важной морфологически. Уже на моделях пироксенов и амфиболов привлекает внимание моноклинный угол $\beta \approx 73^\circ$. Это характерный признак того, что в значительной части минералов ось $X(a)$ представляет собой ось плотнейшей упаковки, которая таким образом "инстинктивно" была выявлена морфологами задолго до кристаллохимии — рентгено-

структурного анализа. Приводим краткий список минералов с давно уже фиксированной осью a — осью плотнейшей упаковки, кратной высоте одного слоя, т.е. его толщине $\approx 2,2-2,4 \text{ \AA}$: 1) пироксен — 4-слойный, $a = 9,8 \text{ \AA} = 4 \times 2,45 \text{ \AA}$; 2) амфибол с тем же a ; 3) вольфрамит, $a = 4,79 \text{ \AA} = 2 \times 2,4 \text{ \AA}$.

Такова же морфология ромбических кристаллов с тремя взаимно перпендикулярными особыми направлениями, в классическом описании которых вертикальная ось часто остается без названия как ось вытянутости, ортоось и клиноось становятся макро- и брахиосями, последняя — ось плотнейшей упаковки. Выделяя ее, продолжаем наш список: 4) топаз, $a = 4,65 \text{ \AA} = 2 \times 2,32 \text{ \AA}$; 5) диаспор, $a = 4,41 \text{ \AA} = 2 \times 2,20 \text{ \AA}$; 6) рутил, $a = 4,59 \text{ \AA} = 2 \times 2,30 \text{ \AA}$; 7) брукит, $a = 9,18 \text{ \AA} = 4 \times 2,30 \text{ \AA}$; 8) колумбит, $a = 14,27 \text{ \AA} = 6 \times 2,36 \text{ \AA}$; 9) полирутилы (тапиолит, мооссит), $a = 4,72 \text{ \AA} = 2 \times 2,36 \text{ \AA}$; 10) людвигит, $a = 9,14 \text{ \AA} = 4 \times 2,3 \text{ \AA}$; 11) рамзаит, $a = 14,28 \text{ \AA} = 6 \times 2,35 \text{ \AA}$ (ср. колумбит). Кажется бросающимся в глаза неподчинение правилу оливина и группы хондродита: у первого период $4,78 \text{ \AA} = 2 \times 2,39 \text{ \AA}$ в современных справочниках обозначен b , но это лишь результат мудрствования структурщиков 20-х годов, до того эта ось была a (ср. также классическую "Описательную минералогию" Э. Дана). Аналогично недоумение с наиболее эффектным представителем структурного типа оливина — хризобериллом: $b = 4,43 \text{ \AA} = 2 \times 2,22 \text{ \AA}$ (у Дана это ось a). Такова же ситуация с Ве-бертрандитом — $c(a) = 4,57 \text{ \AA} = 2 \times 2,28 \text{ \AA}$ и, к сожалению, с виноградовитом (в структурной расшифровке которого участвовал один из авторов этой работы). Здесь направление, вдоль которого проходит пироксеновая цепочка с характерным периодом $5,33 \text{ \AA}$, обозначено a , период же вытянутости $c(a) = 24,22 \text{ \AA} = 10 \times 2,42 \text{ \AA}$!

3 ЗЕРКАЛЬНЫХ (ЗЕРКАЛЬНО-ПОВОРОТНЫХ) ОСЯХ 3 ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ГРУППАХ СИММЕТРИИ [25]

В работе А.В.Шубникова, Е.Н.Беловой и Н.В.Белова [26] как будто впервые строго проведен принцип для каждого из 32 кристаллографических классов давать не только порождающие, или, более широко (по Е.С.Федорову [68]), первоначальные, элементы симметрии,

но полное (48, 24, 16 и т.д.) число элементов, которое равно величине симметрии данного класса. Полное число элементов симметрии должно позволить от каждого крестика или кружочка на проекции единой кристаллографической формы перейти к любому другому крестику или кружку той же формы с помощью единственного соответствующего элемента симметрии (или его "степени").

Поэтому для тех двух классов (C_{4h} и D_{4h}), в которых имеется четверная ось и к ней перпендикулярная плоскость симметрии, помимо всех степеней L_4 ($1, L_4, L_4^{-1}, L_4^2 = L_2$) и P , указано самостоятельно и их произведение — четверная зеркальная ось (\bar{L}_4), а также ее степень ($\bar{L}_4^{-1} = \bar{L}_4$ (инверсионная ось)), несмотря на то что, согласно обычным кристаллографическим представлениям, эта ось покрывается одновременно существующими поворотной осью L_4 и к ней перпендикулярной плоскостью P . Странно, что при преподавании кристаллографии при обычном пропуске оси \bar{L}_4 (а только этим элементом симметрии можно перейти в классе C_{4h} от любого крестика к отстоящему на 90° кружку) считается ошибкой, если при наличии оси L_2 и к ней перпендикулярной плоскости симметрии P не будет указано их произведение — центр симметрии C . Очевидно, что центр симметрии будет также входить в наборы симметрии C_{4h} и D_{4h} .

И центр симметрии, и зеркальная ось являются точечными (в строгом смысле) элементами симметрии, т.е. в результате соответствующих операций сохранится неизменным положение лишь одной точки. В классах C_{4h} и D_{4h} и в подчиненных пространственных симморфных группах с точкой пересечения четверной оси и к ней перпендикулярной плоскости всегда совпадают обе эти точки (но не наоборот), и строгое различие между ними может показаться схоластическим.

Положение, однако, резко изменяется, если в один или в оба "сомножителя", порождающих эти точечные элементы симметрии, ввести поступательные компоненты. Указанные три точки (центр симметрии, центральная точка зеркальной четверной оси и точка пересечения поворотной четверной оси с перпендикулярной плоскостью симметричности) разбегаются по различным местам элементарной ячейки.

Нетрудно заметить, что если поступательный элемент входит в плоскость симметричности и последняя стано-

вится плоскостью скольжения, то в примитивных тетрагональных группах такая плоскость всегда будет клиноплоскостью, т.е. иметь скольжение вдоль диагонали элементарного квадрата. По элементарным теоремам производный центр симметрии при этом сместится параллельно этой диагонали квадрата на $1/4$ ее длины, тогда как центральная точка зеркальной четверной оси смещается при этом вдоль стороны квадрата на половину ее длины (рис. 106).

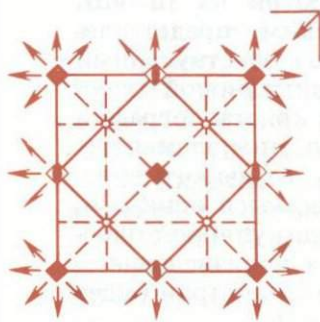


Рис. 106. Клиноплоскость в примитивной тетрагональной группе $P \frac{4}{n}bm$

Если поступательный компонент входит в четверную ось и составляет половину высоты ячейки, то эта ось станет 4_2 , т.е. "вторая степень" ее останется двойной поворотной осью. В результате центр симметрии останется на прежнем месте — в точке пересечения четверной оси (4_2) с плоскостью симметрии, тогда как центральная точка зеркальной оси уйдет от точки пересечения вдоль оси 4_2 на $1/4$ высоты ячейки. Если поступательные компоненты входят в оба производящих элемента, то соответствующие перемещения двух точечных элементов симметрии будут иметь и горизонтальные и вертикальные составляющие. Если поступательный компонент у четверной оси равен $1/4$ высоты ячейки, т.е. мы имеем правую (4_1) или левую (4_3) винтовую ось (она же 2_1), то соответствующее смещение центра симметрии будет равно $1/4$ высоты ячейки, тогда как центральная точка зеркальной оси сместится вдоль четверной оси на $1/8$ высоты ячейки.

Теория пространственных групп симметрии показывает, что в классах C_{4h} и D_{4h} винтовые однозаходные оси 4_1 и 4_3 возможны только в объемноцентрированных группах, и тогда уже невозможны клиноплоскости, но обязательны плоскости со скольжением, параллельным сторонам элементарного квадрата. В последовательных по высоте плоскостях скольжение, параллельное одному ребру ячейки, чередуется со скольжением, параллельным другому ребру. Соответственно этому горизонтальное смещение центра симметрии (от точки пересечения оси 4_1 с плоскостью скольжения) происходит вдоль стороны квадрата

и равно $1/4$ этой стороны, тогда как горизонтальное смещение центральной точки зеркальной оси происходит вдоль диагонали квадрата на $1/4$ ее длины (группы C_{4h}^6 , D_{4h}^{19} и D_{4h}^{20}).

В практическом применении пространственных групп к анализу структуры рассмотренные особенности играют большую роль при рациональном выборе начала ячейки.

При прочих равных условиях желательно иметь это начало в точке, совпадающей с центром симметрии, поскольку при этом в выражении структурного фактора (а именно многократные подсчеты этой величины составляют наиболее громоздкую часть всякого структурного исследования) исчезает половина членов — сохраняются лишь косинусы от $2\pi(hx + ky + lz)$ — и исчезают соответствующие синусы.

Если, однако, в одной точке мы имеем только центр симметрии, а в другой — центральную точку зеркальной оси, то оказывается, что выгоднее иметь начало именно в этой последней точке, прежде всего потому, что величина симметрии этой точки 4, тогда как у центра симметрии эта величина всего лишь 2. Соответственно этому число различных частных формул, по которым практически ведется расчет факторов, уменьшается по меньшей мере в два раза. Наиболее важно, однако, что и в этом случае также мы имеем только половину членов в выражении структурного фактора: для одних групп индексов hkl сохраняются только косинусы, для других — только синусы, но никогда не встретятся и те и другие, т.е. вычисление структурного фактора всегда будет сокращенным.

Для пространственных групп C_{4h}^3 , C_{4h}^4 , C_{4h}^6 , D_{4h}^7 , D_{4h}^8 , D_{4h}^{11} , D_{4h}^{12} , D_{4h}^{15} , D_{4h}^{16} , D_{4h}^{19} , D_{4h}^{20} , O_h^4 и O_h^7 начало координат в современных структурных таблицах совмещено с неподвижной точкой зеркальной четверной оси, и в них поэтому мы увидим и выходы поворотных четверных осей, и центры симметрии в положениях с координатами $1/2$, $1/4$ и $1/8$. В таблицах Лонсдейл [70] даны структурные факторы для этих групп как в только что указанной установке, т.е. с началом в неподвижной точке зеркальной оси, так и в установке (все же предпочитаемой некоторыми исследователями) с началом в центре симметрии. Легко заметить, что место, занимаемое выражениями фактора в первом случае, в два раза меньше соответствующей площади для структурных факторов во второй установке.

**ПРОЕКТ ВУЗОВСКОГО КУРСА
ФЕДОРОВСКИХ ГРУПП [27]**

21 мая 1959 г. исполняется 40 лет со дня смерти Е.С.Федорова, а в 1962 г. кристаллографы всего мира собираются особо торжественно отметить 50-летие открытия дифракции рентгеновских лучей на кристаллах, из которого родилась вся современная микрокристаллография и кристаллохимия. Тот большой прогресс, которого достигли эти науки и опирающиеся на них металлофизика, минералогия, химия кремния и т.д., не был бы возможен или крайне затормозился бы, если бы новые открытия науки не могли сразу опереться на вполне оформленную 25 годами раньше геометрическую кристаллографию дисконтинуума, созданную нашим великим кристаллографом Е.С.Федоровым и закристаллизованную им совместно с А.Шенфлисом в параллельных трудах и в особенности в федоровских графиках 230 пространственных (федоровских) групп симметрии. Между тем до сих пор не написано такого, назовем его вузовским, курса федоровских групп, в котором они излагались бы с точки зрения непосредственного их использования в анализе микроструктуры кристаллов и вместе с тем с учетом связи этих групп между собой, но без чрезмерного математического анализа²⁹.

Весьма краткий "Классный метод" [15] автора дает лишь логический перечень 230 групп, но не доводит их до графиков и содержит все же лишнее, связанное со структурными факторами и т.д.

Поскольку, однако, преподавание групп сейчас практикуется в ряде наших вузов, такой курс—учебник уже может быть написан, а главное, подвергнут критике на основании педагогического опыта. В этих целях мы печатаем здесь один раздел предполагаемого курса, посвященный, правда, наиболее богатой группами тетрагональной системе и тесно примыкающим кубическим группам. Мы считали, что группы младших систем, с одной стороны, подробно разобраны в упомянутой работе [15] и, с другой — довольно основательно разбираются на практических занятиях. Обильная по числу классов, но далеко не столь

²⁹ Изданный в 1976 г. учебник [19] устраняет этот пробел. (Примеч. ред.)

богатая конкретными группами гексагональная система не вызывает существенных затруднений.

Автор считал вполне естественным за сложным иллюстративным материалом отсылать читателя к известным "Интернациональным таблицам для рентгеноструктурного анализа" [69], и при этом преимущественно к 1-му их изданию (1935 г.) как, прежде всего, более полному, содержащему графики и кубических групп, отсутствующие во 2-м издании (1952 г.), а также и другие полезные детали, непонятным образом выпавшие из 2-го издания³⁰.

ТЕТРАГОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Подобно тому как вывод ромбических групп мы начинали с примитивных групп гемиморфного класса mm ($mm2$), так и вывод тетрагональных групп удобно начать с примитивных групп гемиморфного класса $4mm$. Символ 4, соответствующая ось на первой позиции, есть "произведение" двух сортов плоскостей симметрии на второй (координатные плоскости) и третьей позициях (диагональные), которые образуют между собой угол 45° . Обратно, знак 4 на первой позиции есть указание, что две за ним стоящие плоскости образуют угол 45° . При косом расположении относительно кратчайших горизонтальных трансляций (они же оси элементарной ячейки) диагональные плоскости всегда чередуются: m с g и c с n , т.е. для третьей позиции имеются только две возможности, тогда как на второй сменяют друг друга все четыре буквы. Всего мы, таким образом, получаем $2 \times 4 = 8$ групп: $P4mm$, $P4gm$, $P4_2cm$, $P4_2nm$, $P4_2mc$, $P4_2gc$, $P4cc$ и $P4nc$. Подстрочная двойка появляется при нечетной сумме вертикальных полутрансляций, входящих в две порождающие плоскости скольжения (половина случаев). В "Интернациональных таблицах" вместо g ставится b , т.е. берется плоскость скольжения, перпендикулярная оси x . Это имеет значение только для второй позиции, ибо на третьей позиции всегда можно g , b , a заменить на m . В развернутых символах в третьей позиции ставятся $m(g)$ и $c(n)$, например: $P4mm(g)$, $P4_2mc(n)$.

³⁰ Весьма компактное воспроизведение этих графиков имеется во "Введении в кристаллохимию" Г.Б.Бокия [23].

В симморфной группе $I4mm$ за счет косо́й трансляции m во 2-й (координатной) позиции чередуется с n ; еще одну подобную группу мы получим, заменив (во 2-й позиции) m на g , с которой будет чередоваться c . Удобнее писать c . По-прежнему m в 3-й позиции чередуется с g , но сейчас при центрированности диагонального сечения еще $m \equiv n$ и $g \equiv c$, и мы имеем лишь две I -группы из основных четырех букв:

$$I4mm = I4m(n)m \equiv n(g \equiv c) \text{ и } I4cm.$$

В соответственных графиках оси 4 находятся в вершинах элементарного квадрата и косо́й трансляцией повторяются в центре, тогда как производные оси 4_2 ("произведение" оси 4 на косо́ую трансляцию) расположены по серединам сторон ячейки.

При центрированности диагонального сечения параллельная ему плоскость может быть алмазной d , и, таким образом, возникают еще две группы $I4_1md$ и $I4_1cd$. Результатом пересечения под углом 45° плоскостей m (или c) с d будут винтовые оси 4_1 . Если 4_1 в вершинах элементарной ячейки, то косо́й трансляцией они повторяются в центре, а будучи "помножены" на эту трансляцию дают производные $4_{-1} = 4_3$ в серединах сторон ячейки. Плоскости d одного сорта (смещающие отражение на $1/4$ диагонали и опускающие его на $1/4$ c) чередуются с плоскостями другого сорта d' (которые, сместив отражение, поднимают его на $1/4$ c). Итого мы получили $8 + 4 = 12$ групп класса $C_{4v} = 4mm$.

Обращаемся к "параморфной" гемиздри $4/m$ без элементов симметрии во 2-й и 3-й позициях. Легко видеть, что перпендикулярную зеркальную плоскость допускают лишь оси 4 и 4_2 . Но к этим же осям могут быть перпендикулярны также клиноплоскости n , поскольку в таком случае отражения осей 4 и 4_2 , скользя на полдиагонали, лишь совместятся (в центре примитивного трансляционного квадрата из исходных осей 4) с производными осями 4 и 4_2 . К оси 4 не может быть перпендикулярна плоскость $g (= b)$, поскольку поворот вокруг оси 4 сделал бы эту плоскость одновременно плоскостью $g' (= a)$, а это означало бы базоцентрированность квадратной ячейки вопреки предположению. Так как поворот вокруг оси 4_2 , превращая $g (= b)$ в $g' (= a)$, вместе с тем поднимает исходную плоскость на половину высоты ячейки, где уже существует

производная идентичная плоскость $g' (= b)$ (за счет вертикальной трансляции), то мы снова приходим к базоцентрированности, и плоскость $g (g')$ невозможна перпендикулярно не только к оси 4_1 , но и к оси 4_2 .

Наоборот, к оси $4_1 (4_3)$ не может быть перпендикулярна m или n , поскольку они требуют, чтобы каждая ось 4_n была одновременно и правой и левой. Но в этих случаях становятся возможны перпендикулярные плоскости g и g' . В самом деле, поворот вокруг 4_1 из плоскости $g (= b)$ на уровне 0 даст плоскость $g' (= a)$ на уровне $1/4$; второй поворот даст снова $g (= b)$ на уровне $1/2$, совпадающую с такой же производной (за счет трансляции).

Подобно тому как совмещающиеся плоскости g и g' требуют, чтобы ячейка была базоцентрированной, так и две плоскости g и g' со взаимным расстоянием в $1/4$ вертикальной трансляции, как нетрудно показать (произведя последовательно отражения в g и g'), требуют, чтобы ячейка была объемноцентрированной I . В такой ячейке, как указывалось, ось 4_1 чередуется с 4_3 . Итак, имеем 4 примитивные группы класса $C_{4h} = 4/m$:

$$P4/m, P4_2/m, P4/n, P4_2/n.$$

Легко видеть, что в симморфной группе $I4/m$ за счет косо́й трансляции будут чередоваться m и n и точно так же 4 и 4_2 , т.е. эта группа объединяет все четыре примитивные. Группа $I4_1/g$ объединяет в себе не могущие существовать самостоятельно примитивные $P4_1/g$ и $P4_3/g$.

Обращаемся к графикам и правилам выбора начала. Группы класса $4/m$ при незеркальных плоскостях симметрии в наиболее чистом виде демонстрируют, как в результате пересечения оси 4 с плоскостью симметрии возникает не одна, а две особые точки, а именно: центр симметрии — произведение содержащейся в оси 4 двойной оси на плоскость симметрии ($2 \times m = \bar{1}$) и особая точка 4-ной инверсионной оси — произведение собственно 4-ной оси на ту же плоскость симметрии ($4 \times m = \bar{4}$). В группе $P4/m$ обе точки сливаются в точке пересечения, но если плоскости незеркальные, то две производные точки разбегаются по разным направлениям. Так в группе $P4/n$ центр симметрии $\bar{1}$, он же 2-ная зеркальная ось, по закону 2-ных осей за счет косо́й трансляции в n смещается из точки пересечения на $1/4$ диагонали, тогда как точка $\bar{4}$ по закону умножения 4-ных осей на трансляции смещается в вершину прямо-

го угла, опирающегося на эту трансляцию, т.е. на половину короткой трансляции (т.е. ребра ячейки). При величине симметрии (в.с.) 2 в точке $\bar{1}$ и 4 в точке $\bar{4}$ преимущество начальной точки отдается $\bar{4}$, и этого преимущества не лишает ее даже конкуренция с точками оси 4, которые все имеют также в.с. 4, но ни одна из них не является особой точкой, как это характерно для $\bar{4}$.

В группе $P4_2/n$ две точки $\bar{1}$ и $\bar{4}$ имеют, кроме того, и различающиеся на $1/4$ с высоты. Нужно отметить, что и в группе $P4_2/m$ на оси 4_2 с тем же расстоянием $c/4$ находятся две точки $\bar{1}$ и $\bar{4}$, однако вторая обычно ("Интернациональные таблицы" [69]) не показывается. У обеих величин симметрия 4 ($2/m$ и $\bar{4}$) и преимущество отдано $\bar{1}$. Не лишне напомнить, что все (неособенные) точки оси 4_2 имеют в.с. лишь 2.

В группе $I4_1/g$, символ которой можно развернуть в $I4_1(4_3)/b(a)$, производная ось $4_{-1} = 4_3$: а) сместится не вдоль кратчайшей горизонтальной трансляции (диагонали элементарного квадрата), а вдоль стороны на $1/2$, б) одновременно за счет трансляционной компоненты в 4_1 точка $\bar{4}$ сместится относительно "порождающей" плоскости g на $c/8$ в обратную сторону хода оси 4_1 . Если g на высоте $c/4$, то высота точки $\bar{4}$ будет $-c/8$. Так как начало должно проходить через эту точку (в.с. 4), то, обратно, плоскость g будет находиться на высоте $+1/8$, а чередующаяся g' будет иметь высоту $3/8$.

Сместившись от каждой винтовой оси вдоль трансляционной компоненты плоскости на половину ее, т.е. на $a/4$, будет находиться центр симметрии, порожденный содержащейся в оси 4_1 винтовой осью 2_1 и потому поднятый над плоскостью g на $c/4$, т.е. от начала на $3/8$ с ($7/8$ с). Размножение этих 16 центров симметрии по закону решетки I не представляет затруднений.

Голоэдрические тетрагональные группы класса $4/mmm$ сливаются в себе группы классов $4/m\bar{m}$ и $4/m$ и получаются из групп $4mm$ прибавлением горизонтальных плоскостей симметрии. Так как в примитивных группах класса $4mm$ мы имеем оси 4 и 4_2 , которые допускают перпендикулярно к себе лишь плоскости m и n , то мы приходим к $8 \times 2 = 16$ примитивным группам, возглавляемым симморфной $P4/mmm$.

При решетке I в единой группе $I4/mmm$ будут и оси 4 и 4_2 и оба типа горизонтальных плоскостей (чередующие-

ся) m и n . Как подгруппы сюда войдут все примитивные с плоскостями m и n во 2-й позиции, тогда как прочие — с плоскостями g и c во 2-й позиции — сольются в $I4/mc$. Группы $I4_1md$ и $I4_1cd$ в качестве горизонтальной плоскости допускают лишь g и g' и порождают еще две голоэдрические $I4_1/gmd$ и $I4_1/gcd$.

Вычерчивание графиков тетрагональных групп. Выше мы иллюстрировали группы класса $4/m$ без "боковых" элементов симметрии. В классах $4mm$ и $4/mmm$ боковые элементы являются основными порождающими, и мы всегда исходим из двух вертикальных плоскостей, которые, пересекаясь под углом 45° , порождают производную ось 4-го порядка. Эта ось будет или поворотной или винтовой и будет либо оставаться в линии пересечения порождающих плоскостей, либо отойдет от нее, сохраняя параллельность. Первый вопрос решается суммой вертикальных трансляционных компонент, содержащихся в порождающих плоскостях ($\Sigma = \pm \frac{1}{4} \div 4_1(4_3)$; $\Sigma = \frac{1}{2} \div 4_2$; $\Sigma = 0 \div 4$), второй — векторной суммой горизонтальных компонент.

Поскольку, однако, всегда одна из (чередующихся) диагональных плоскостей не имеет горизонтальной компоненты³¹, то второй вопрос решается горизонтальной компонентой координатной плоскости. Смещение происходит по закону умножения оси 4 на трансляцию: выход производной оси 4 находится в вершине прямого угла, который опирается на горизонтальную компоненту скольжения g , отложенную от точки пересечения следов порождающих плоскостей. Не останавливаемся на подробном доказательстве в то же время особо важного положения, что прямой угол строится вне острого угла (45°) между порождающими плоскостями. После того как известно расположение оси 4_n относительно порождающих плоскостей, нахождение прочих деталей графика просто. Могущие вызвать затруднение вопросы смещения производных $\bar{1}$ и $\bar{4}$ при не зеркальных плоскостях симметрии рассмотрены выше. Должно повторить, что центр симметрии, будучи зеркальной осью 2-го порядка ($\bar{1} = \bar{2}$), сдвигается по закону 2-ных

³¹ Исключением являются группы с (диагональными) алмазными плоскостями d , но там не имеют горизонтальной компоненты координатные плоскости (m и c).

осей, тогда как особая точка зеркальной оси ($\bar{4} = \overset{\circ}{4}$) сдвигается по закону 4-ных осей.

Пример. Группа $P4_2/mgc$. Мы уже написали полную формулу, но при построении графика исходим из пересекающихся плоскостей g и c . Найдя по теореме результирующую ось 4_2 вне элементарного квадрата, трансляционно переносим ее в ячейку. Констатируем, что на ней же находится центр симметрии в пересечении с плоскостью m и, следовательно, с величиной симметрии 4 , что уже позволяет выбрать в нем начало (альтернативы рассмотрены выше). Осуществив перенос, фиксируем в ячейке все прочие элементы симметрии, в частности чередующиеся с c клиноплощности n . Так как перпендикулярная оси 4_2 плоскость зеркальная, то в группе $P4_2/mgc$ обычно не обращают внимания на второй результат пересечения 4_2 с m , а именно на точку $\bar{4}$, которая хотя и остается на 4_2 , но смещена от $\bar{1}$ на $c/4$. Положение изменяется в группе $P4_2/ngc$, когда плоскость n не только смещает $\bar{1}$ и $\bar{4}$ в разные точки проекции элементарного квадрата, но также снижает симметрию точки $\bar{1}$ до 2, оставляя за $\bar{4}$ ту же в.с. 4. По правилам старшинства начало переносится именно в эту точку $\bar{4}$, отстоящую от плоскости n на $c/4$, и знак плоскости n соответственно приобретает эту указывающую ее высоту $1/4$.

Графики групп голоэдрического класса $D_{4h} = 4/mmm$. Выбор начала. Первые восемь групп характеризуются поворотной осью 4. Если цифру 4 в 1-й позиции рассматривать как произведение не только знаменателей (плоскостей) во 2-й и 3-й позициях, но одновременно и как произведение числителей на этих позициях $\left(\frac{4}{m} mm = \frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}\right)$, то 4 без подстрочной цифры обозначает, что координатные 2-ные оси и диагональные лежат на одном уровне. Среди диагональных всегда можно выбрать поворотные оси, и поворотными же в первой четверке групп класса $D_{4h} = 4/mmm$ являются координатные. Таким образом, в этой четверке всегда налицо комплекс 422 с в.с. 8. Если в ту же точку попадает центр симметрии $\bar{1}$, то это будет точка с максимальной в.с. 16, что, очевидно, имеет место для группы $P4/mmm = D_{4h}^1$. В прочих группах в.с. 8, помимо 422 может быть в лежащем на оси 4 центре симметрии $\bar{1}$. Этой точке $4/m$

отдается преимущество как над 422, так и над другими возможными конкурентами с в.с. 8: $mtm(\bar{1})$, $\bar{4}2m$ и $4mm$. Начало в $\bar{4}2m$ предпочтительнее, чем в $4mm$, поскольку первому комплексу отвечает строго определенная точка (особая зеркальной оси), а второй комплекс характеризует линию.

1. $P4/mmm$. Четыре топологически идентичные точки с в.с. 16.

2. $P4/mcc = P \frac{4\ 2\ 2}{m\ c\ c}$. На лежащей в пересечении двух плоскостей с поворотной оси 4 (на различных высотах) точки $4/m$ и 422. Предпочтение отдается $4/m$ (с $\bar{1}$).

3. $P4/ngm = P \frac{4\ 2\ 2}{n\ g\ m}$. По изложенным правилам выход оси 4 в центрах двух малых квадратов из плоскостей g , $\bar{1}$ в вершинах этих квадратов и оси $\bar{4}$ в центрах двух других на пересечении диагональных m , т.е., кроме 422, имеется комплекс $\bar{4}2m$. Преимущество за 422, хотя также без $\bar{1}$.

4. $P4/nnc = P \frac{4\ 2\ 2}{n\ n\ c}$. По сравнению с предыдущим графиком все поднято на $c/4$. Оси 4 в центрах двух квадратов из n . В вершинах $\bar{1}$, а в центрах двух других квадратов $\bar{4}$, но нет диагональных m для комплекса $\bar{4}2m$. Начало в 422.

Три группы, в которых налицо точка с набором 422, но нет набора $4/mmm$, по Е.С.Федорову, являются гемисимморфными.

Во второй четверке горизонтальные оси также все в одной плоскости, но координатные оси винтовые, и результирующая ось 4 не проходит через точку пересечения³² горизонтальных осей двух соров.

5. $P4/mgm = P \frac{4\ 2_1\ 2}{m\ g\ m}$. Обеспечено начало в $4/m$ с $\bar{1}$ в центрах двух малых квадратов из g , хотя в центрах двух других квадратов имеются комплексы mtm с той же в.с. 8.

³² Мы, конечно, не открываем особенностей групп класса $4/mmm$. Этот порядок получился сам собой, когда Шёнфлис выводил эти группы, исходя из групп класса 422.

6. $P4/mnc$. Начало в $4/m(\bar{1})$ — в центрах двух квадратов из n . Другие комплексы с в.с. 8 невозможны из-за отсутствия пересекающихся m .

7. $P4/nmt$. Ось 4 в пересечении двух сортов m , т.е. уже с в.с. 8, но начало в соответствии с правилом берется в $\bar{4}$, сместившейся (за счет n) на половину кратчайшей трансляции в другие пересечения координатных m и потому образовавших более конкретный комплекс $\bar{4}2m$ (в.с. 8).

8. $P4/ncc$. 422 отсутствует, и нет ни одной m , которые необходимы для создания других комплексов с в.с. 8. Есть комплексы с в.с. 4, а именно $4, \bar{4}, 222$. Согласно старшинству начало в $\bar{4}$. Изолированные $\bar{1}$ имеют в.с. 2.

Во второй восьмерке групп "порождающие" двойные оси двух сортов не пересекаются, и производная ось становится винтовой: 4_2 . Обратно, подстрочная двойка указывает на этот факт непересечения. В третьей четверке координатные оси поворотные, в четвертой — винтовые.

9. $P4_2/mnc = P \frac{4_2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{c}$. Три взаимно пересекающиеся

зеркальные координатные плоскости обеспечивают комплекс mmm как на осях 4_2 , так и на производных 2. Более импозантно начало на 4_2 .

10. $P4_2/mcm$. Такие же комплексы mmm создаются горизонтальной m и двумя диагональными m . Начало на 4_2 (mmm).

11. $P4_2/ngc$. 4_2 в центрах двух квадратов из g . В центрах двух других $\bar{4}$, на которых и выбирается начало, поскольку из-за отсутствия m более богатые симметрией комплексы невозможно, а 222 уступает в старшинстве.

12. $P4_2/nnt$. Оси 4_2 и $\bar{4}$ расположены в центрах квадратов из n , но $\bar{4}$ оказывается также в пересечении диагональных m , т.е. имеется комплекс $\bar{4}2m$, решительно подавляющий 222 и $2/m$.

13. $P4_2/mgc = P \frac{4_2}{m} \frac{2_1}{g} \frac{2}{c}$. Оси 4_2 и $\bar{4}$ в центрах квадратов

из g . Отсутствие пересекающихся m делает невозможными комплексы с в.с. 8. Начало в $2/m$ на 4_2 в ущерб как 4 , так и 222 .

14. $P4_2/mnt = P \frac{4_2}{m} \frac{2_1}{n} \frac{2}{t}$. Оси 4_2 и $\bar{4}$ в квадратах из n .

Конкурирующие комплексы $\bar{4}2m$ и $mmm(c\bar{1})$. Преимущество за последним.

Классическим примером структур с этой симметрией ($D_{4h}^{14} = P4_2/mnm$) являются рутил TiO_2 , касситерит SnO_2 и соль Жерара. Все они даны в полиэдрическом изображении в [28]. Следует обратить внимание на ось 4_2 , проходящую в "пустоте" между 4-мя колонками из Ti , Sn , Pt -октаэдров.

15. $P4_2/nmc$. В пересечении m и c ось 4_2 . За счет n ось $\bar{4}$ смещена на половину короткой трансляции, где попадает в пересечение производных m , т.е. возникает комплекс $\bar{4}2m$ с в.с. 8 без конкуренции.

16. $P4_2/nct$. В пересечении m с c ось 4_2 , но ось $\bar{4}$, скользящая за счет n на полтрансляции, на m не выходит. Все же начало на $\bar{4}$ в ущерб имеющимся 222 и $2/m$.

Перейдем к центрированным группам класса $4/mmm$.

17. $I4/mmm$. Четыре топологически тождественные точки с в.с. 16.

18. $I4/mct$. В пересечении c и m ось 4_2 , но зато в пересечении координатной c с чередующейся диагональной c ось 4 , которая в точке $4/m$ порождает центр симметрии $\bar{1}$, где и берется начало с в.с. 8 в ущерб возникающим на той же оси 4 (с разницей высот $c/4$) комплексу 422 , а на оси 4_2 комплексу $mmm(\bar{1})$ и (на ней же с разницей высот $c/4$) $\bar{4}2m$.

Иллюстрацией к группе $D_{4h}^{18} = I4/mct$ является структура $CuAl_2$, составленная из "скрученных" кубов, создаваемых Al вокруг атомов Cu [28].

19. $I4_1/gmd$. Оси 4_1 и 4_3 в центрах четырех квадратов из алмазных плоскостей d , в центрах остальных четырех находятся оси $\bar{4}$ в пересечении двух координатных m . За отсутствием плоскостей m третьей ориентации другие комплексы с в.с. 8 невозможны и начало в $\bar{4}2m$.

Прекрасными иллюстрациями к этой группе $D_{4h}^{19} = I4_1/gmd$ являются структуры анатаза и циркона [28].

20. $I4_1/gcd$. Ситуация та же, но зеркальные плоскости отсутствуют вообще, и начало в $\bar{4}$ с в.с. 4 при конкурирующем комплексе 222 .

Группы тетрагонально-оскаленоэдрические. Симморфная группа $P42m$ в соответствии с двумя возможностями как во 2-й позиции (2 и 2_1), так и в 3-й (m , чередующееся с g , и c , чередующееся с n) возглавляет четыре группы: $P\bar{4}2m$, $P\bar{4}2_1m$, $P\bar{4}2c$, $P\bar{4}2_1c$. Второй симморфной группе $P\bar{4}m2$ при четырех возможностях во 2-й

позиции и только одной — в 3-й ($\bar{2}$, всегда чередующаяся с 2_1) отвечают четыре: $P\bar{4}m2$, $P\bar{4}g2$, $P\bar{4}c2$, $P\bar{4}n2$.

С помощью косо́й трансляции, заставляющей чередоваться как координатные 2 и 2_1 , так и диагональные m и c , вся первая четверка примитивных групп объединяется в объемноцентрированную $I\bar{4}2m$, тогда как из второй четверки в симморфную $I\bar{4}m2$ попадают лишь первая и четвертая группы, вторая же и третья объединяются в $I\bar{4}g2 = I\bar{4}c2$.

За счет центрированности диагонального сечения симморфной группе $I\bar{4}2m$ соответствует еще одна с алмазными плоскостями: $I\bar{4}2d$. Кажущимися несложными примерами двух последних групп являются структуры станнина ($D_{2d}^{11} = I\bar{4}2m$) и халькопирита ($D_{2d}^{12} = I\bar{4}2d$), которые в паулинговских разноцветных тетраэдрах изображены в [28].

Желая удовлетворить правилам классической (минералогической) кристаллографии, не знавшей трансляций вообще, а кратчайших и по давню, но строго требовавшей в группе скаленоэдра делать координатными направления 2 -ных осей, мы должны вторую четверку групп давать в базоцентрированном виде: $C\bar{4}2m$, $C\bar{4}2g$, $C\bar{4}2c$, $C\bar{4}2n$ и соответственные I -группы в виде F -групп: $F\bar{4}2m$, $F\bar{4}2c$.

Правила нахождения в элементарном квадрате по следу плоскости $m(c)$ и (под углом 45°) по проекции оси 2 или 2_1 выхода результирующей оси $\bar{4}$ остаются теми же, которые были изложены для групп классов $4mm$ и $4/mmm$. Снова одну из основных линий можно иметь без горизонтальных трансляций. Так как ось $\bar{4}$ не может быть винтовой³³ и сохраняется как таковая во всех 12 группах класса $\bar{4}2m$ с в.с. 4, а более высокая симметрия $\bar{4}2m$ (8) возможна лишь в той же точке, то вопрос о начале решается во всех этих группах одинаково: $\bar{4}2m$, $\bar{4}$ в ущерб возможным комплексам 222 и $mm2$.

Энантиоморфные группы, возглавляемые симморфной $P422$, соответствуют различным случаям перекрещивания (под углом 45°) двойных (горизонтальных) осей на 2-й и 3-й позициях. Снова мы имеем возможность в 3-й (диагональной) позиции символа учитывать

³³ Если порождающая плоскость содержит вертикальную (параллельную оси 4) компоненту, то точка $\bar{4}$ отходит от уровня порождающей оси на $c/4$.

лишь поворотные оси 2. Группа $P422$ отвечает пересечению на одном уровне двух сортов осей 2. При разнице уровней в $1/4$ с получаем группу $P4_222$, при разнице в $1/8$ с имеем $P4_122$ (правый винт) и $P4_322$ (левый винт). Винтовой оси 2_1 во второй позиции соответствуют четыре группы: $P4_212$, $P4_22_12$, $P4_12_12$, $P4_32_12$. Симморфная группа $I422 = I4(4_2)2(2_1)2(2_1)$ совмещает в себе обе примитивные группы с осями 4 и обе с 4_2 , а группа $I4_122 = I4_1(4_3)2(2_1)2(2_1)$ совмещает остальные четыре примитивные группы.

Графики групп класса 422. При поворотных координатных осях графики весьма просты. В группе $P422$ ось 4 среди двух (по высоте ячейки) вееров из четырех осей 2. В $P4_222$ вееров четыре, каждый в виде креста, повернутого относительно нижележащего на 45° . В $P4_122$ и $P4_{-1}22$ на один период одиночные материализованные оси 2 успевают совершить по два винтовых захода (правых и соответственно левых) вокруг осей 4_1 и 4_{-1} . Если, однако, на какой-либо из стержней, изображающих ось 2, поместить частицу — атом, то она совершит только один заход, вторая четверка двойных осей будет находиться лишь между атомами. В $P422$ начало, очевидно, с в.с. 8. В $P4_222$ в центральной точке каждого веера в.с. равна 4. В $P4_122$ симметрия на 4_1 обеспечивается лишь одной какой-либо горизонтальной 2 с в.с. 2. Построение графиков для групп $P4_212$ осуществляется так же, как для графиков класса $P4mm$: исходим из пересекающихся проекций двойных осей, учитывая, что диагональные оси всегда могут быть взяты поворотными, и находим производную ось 4_n по правилам смещения таких осей трансляциями. Как результат во всех группах с координатным 2_1 начало оказывается не на оси 4_n , но на 2-ных осях. Даже в случае оси 4 комплексу 222 отдается преимущество по сравнению с невыразительным 4. В случае $P4_12_12$ начало выбирается на (производной) вертикальной оси 2_1 в точке пересечения ее с горизонтальной поворотной 2, т.е. с величиной симметрии 2.

В основном тетартоэдрическом классе $C_4 = 4$ мы имеем четыре примитивные группы $P4$, $P4_2$, $P4_1$ и $P4_{-1} = P4_3$ и две центрированные, каждая из которых объединяет две примитивные: $I4 = I4(4_2)$, $I4_1 = I4_1(4_3)$. В центрированных группах оси одного сорта связаны косой (диагональной) трансляцией. Оси другого

сорта являются произведениями оси первого сорта на косую трансляцию и (закон умножения оси 4) смещены от первых на половину кратчайшей трансляции (ребра ячейки). В группах $P4_1$ и $P4_3$ нет точек с величиной симметрии больше 1. В группе $I4_1$ между двумя 4_1 , которые связаны косой трансляцией и которые одновременно являются винтовыми осями 2_1 , лежит производная поворотная 2, по которой и берется начало.

Во втором тетраэдрическом классе $S_4 = \bar{4}$ с хорошо выраженным особым направлением, но с единственными особыми точками $\bar{4}$ (в.с. 4), не принимающими в себя трансляционные компоненты, имеются лишь симморфные группы $P\bar{4}$ и $I\bar{4}$.

КУБИЧЕСКИЕ ГРУППЫ

Три кубических класса из пяти характеризуются наличием в них трех взаимно перпендикулярных 4-ных осей (4 или $\bar{4}$), которые переходят друг в друга с помощью 3-ных осей. Вдоль этих 4-ных осей мы располагаем координатные оси, и переход к таким кубическим группам от тетрагональных осуществляется наиболее просто путем объединения обеих координатных позиций (1-й и 2-й) тетрагонального символа. Особенно простым дело кажется в случае сокращенных символов. Конечно, требуется, чтобы плоскости симметрии, стоящие в 1-й и во 2-й позициях, были одинаковыми, и нужна опускаемая нами теорема о том, что 2-ные оси, стоящие во 2-й позиции, могут быть "повышены" до 4-ных. Объединенный знак (буква) в кубическом символе занимает 1-ю позицию, непосредственно за знаком решетки Браве, и относится ко всем координатным направлениям. Объединяющие координатные направления 3-ные оси, проходящие параллельно четырем "телесным" диагоналям элементарного куба, отмечаются в кубических символах тройкой во 2-й позиции. 3-я позиция, как и в тетрагональных группах, отводится для диагональных (по диагоналям граней) направлений, осей и плоскостей, соответствующих уже не двум, но шести биссектрисам между тремя координатными направлениями. Таким образом, от голоэдрической симморфной

группы $P4/m\bar{3}m = P \frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ мы приходим к кубической

симморфной $P \frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$ (черта над 3 обозначает $\bar{1}$ = центр симметрии), или сокращенно $Pm\bar{3}m$.

Соответствующие примитивные несимморфные группы получаются из "тетрагонального" условия, по которому на 1-й позиции примитивных групп возможны лишь m и n , тогда как на 3-й позиции m чередуется с g и с n . В тетрагональных группах мы предпочитаем в 3-й позиции (из двух чередующихся плоскостей) оставлять s , в кубических примитивных более естественна (и недвусмысленна) буква n . При всего лишь двух возможностях на 1-й и 3-й позициях (и неизменной тройке на 2-й) мы приходим к $2 \times 2 = 4$ примитивным группам кубической голоэдри: $Pm\bar{3}m$, $Pn\bar{3}n$, $Pm\bar{3}n$, $Pn\bar{3}m$. Не останавливаясь на подробностях, повторим лишь сказанное нами в [29], что три несимморфные группы наиболее просто иллюстрируются при помощи шубниковских кубов, у которых грани заштрихованы таким образом, чтобы сообщить целому кубу симметрию 432 , $m\bar{3}$, $\bar{4}3m$; тогда псевдообъемно-центрированная укладка их (рис. 13 в [29]) даст нам узор с симметриями соответственно $Pn\bar{3}n$, $Pm\bar{3}n$ и $Pn\bar{3}m$. Группа $Pn\bar{3}n$, составленная из комплексов 432 , будет группой гемисимморфной.

Координатные плоскости g и s (очевидно, в кубических группах различие между g и s теряется) возможны только в центрированных группах. В симморфной группе $Im\bar{3}m$ первая m уже подразумевает чередующуюся с ней n ; что касается "последней" m , то сейчас при центрированности диагонального сечения $m \equiv n$ чередуется с $s \equiv g$, т.е. в группе $Im\bar{3}m$ объединяются все четыре примитивные. Из прочих тетрагональных I -групп условию одинаковости букв в 1-й и 2-й позициях удовлетворяет лишь $I4_1/gcd$ (в кубических группах g и s равноценны), и мы получаем $I \frac{4_1}{g} \bar{3} \frac{2}{d} = Ig\bar{3}d$ — группу граната. О необходимости оси 4_1 при перпендикулярных к ней g (и g') говорилось выше. Алмазные плоскости d (и чередующиеся d') являются "произведением" $4_1 \times g(s)$. Но можно было бы сказать и так: хотя в $Im\bar{3}m$ буква m в 3-й позиции уже подразумевает и n , и g , и s , но за счет центрированности диагонального сечения мы можем иметь на 3-й позиции также d , что и осуществляется в группе $Ig\bar{3}d$.

При выводе кубических групп, возглавляемых симморфной $Fm\bar{3}m$, можно идти двумя путями. В одном мы констатируем, что за счет центрированности граней первая m объединяет m , g , c и n , ибо $m \equiv n$ чередуется с $g \equiv c$, но зато становятся возможны координатные (1-я позиция) алмазные плоскости d (d'). Для диагональных сечений (3-я позиция) сохраняются две возможности — m (g) и c (n). Всего, таким образом, возможны 2×2 гранецентрированные группы: $Fm\bar{3}m$, $Fm\bar{3}c$, $Fd\bar{3}m$ и $Fd\bar{3}c$. Третья из написанных групп $Fd\bar{3}m = O_h^7$ является алмазной в узком смысле, ибо ею характеризуется структура алмаза, элементарных кремния, германия и серого олова, а также шпинели, пирохлора, фазы $MgCu_2$ и др. Другой путь — кубизация тетрагональных групп, а именно четырех I -групп, но изображенных в F -аспекте: $I4/mmm = F4/mmm$; $I4/mcm = F4/mmc$; $I4_1/gmd = F4_1/ddm$; $I4_1/gcd = F4_1/ddc$.

Нетрудно видеть, что плоскости g (g') = b (a) при переходе в гранецентрированный аспект становятся плоскостями d (d').

В гемиморфной гемиедри (класс гексатетраэдра) симморфной группе $P\bar{4}3m$ при единственной возможности в 1-й позиции соответствует еще только одна группа $P\bar{4}3n$. В симморфной группе $I\bar{4}3m$ буква m покрывает четыре: m , g , c , d , но создается возможность появления в 3-й позиции буквы d и, следовательно, группы $I\bar{4}3d$.

Эти группы получились кубизацией тетрагональных $P\bar{4}2m$, $P\bar{4}2n$, $I\bar{4}2m$ и $I\bar{4}2d$. Ввиду разнородности элементов на 1-й и 2-й позициях кубизация групп, возглавляемых $P\bar{4}m2$, возможна лишь после представления их в базоцентрированном виде: $C\bar{4}2m$, $C\bar{4}2g$, $C\bar{4}2c$, $C\bar{4}2n$. Первые две сливаются в кубической симморфной $F\bar{4}3m$, вторые две — в $F\bar{4}3c$. Конечно, можно было исходить из написанных в F -виде групп $I\bar{4}m2 = F\bar{4}2m$ и $I\bar{4}c2 = F\bar{4}2c$. Группу $F\bar{4}3m$ отметим как группу (T_d^2) цинковой обманки ZnS .

6 групп класса $\bar{4}3m$ состоят из двух P -групп, двух I - и двух F -групп.

Энантиоморфная гемиедриа. Так как оси 4 и 4_2 одновременно являются осями 2 , но не 2_1 , а оси 4_1 и 4_3 одновременно будут только 2_1 , но не 2 , то при кубизации энантиоморфных тетрагональных групп мы

получаем из симморфной $P422 - P432$, из $P4_222 - P4_232$, из $P4_12_12$ и $P4_32_12 - P4_132$ и $P4_332$.

Примитивные тетрагональные группы $P42_12$, $P4_22_12$, $P4_122$ и $P4_322$ непосредственно не кубизируются (несходные элементы в 1-й и 2-й позициях), но лишь после написания в их базоцентрированном виде: $C422_1$, $C4_22_1$, $C4_12_1(2)2$ и $C4_32_1(2)2$, и тогда они дают сразу не примитивные, а гранецентрированные группы со слиянием в каждой по две примитивные: из первых двух $F422$, из третьей и четвертой $F4_122$. Восемь примитивных сливаются в пару объемноцентрированных $I422 = I4(4_2)22$ и $I4_122 = I4_1(4_3)22$.

Кубические группы, в которых координатные оси всего лишь двойные, получаются не из тетрагональных, а непосредственно из ромбических. В этих кубических группах, подобно ромбическим, отсутствуют диагональные особые направления, и в кубическом символе после знака решетки Браве имеются только две позиции. Кубизируются, очевидно, только те ромбические, которые имеют одинаковые буквы по всем трем координатным позициям; таким образом, из $D_{2h}^1 = Pmmm$, $D_{2h}^2 = Pnnn$ и $D_{2h}^3 = Pbca$ мы получим соответственно $Pm3$, $Pn3$ и $Pg3 = Pa3$ — группу пирита. За счет чередования m с n и g с g' будем иметь только две объемноцентрированные: $Im3$ и $Ig3 = Ia3$ и, наконец, две гранецентрированные: $Fm3$ и $Fd3$.

Развернув символы групп $P\frac{2}{m}3$, $P\frac{2}{n}3$, $P\frac{2}{g}3$, мы увидим, что для группы пирита характерен комплекс из непересекающихся осей 2_1 , а следовательно (см. ниже), в ней не пересекаются тройные оси.

В младшем кубическом классе (тетартоэдри) из $P222$ и $P2_12_12_1$ получаем две кубические примитивные группы $P23$ и $P2_13$, точно так же из $I222$ и $I2_12_12_1$ — соответственно $I23$ и $I2_13$ и, наконец, из $F222$ — единственную (симморфную) $F23$.

Всего мы получили $10 + 6 + 8 + 7 + 5 = 36$ кубических федоровских групп.

Только в кубической системе мы имеем несколько осей старшего порядка, в частности четыре оси 3-го порядка, которые наклонены к координатным осям и между собой образуют углы $\arccos(\pm 1/3) = 70^\circ 31' 44''$ и $109^\circ 28' 16''$. Они идут параллельно диагоналям куба, и для анализа их соотношений между собой и с другими элементами сим-

метрии удобно рассматривать куб как ромбоэдр, в частности поставленный так, чтобы его диагональ была перпендикулярна к плоскости чертежа (удобна триметрическая проекция [15]). Разлагая "бывшую" координатную трансляцию (ребро куба), а теперь наклонную, на составляющие: параллельную 3-ней оси и нормальную, мы найдем, что параллельная производная 3-няя ось будет в центре каждого из двух правильных треугольников, на которые разбился ромб — проекция квадратной грани куба, причем в ось 3 вольется вертикальная составляющая, равная трети диагонали куба, т.е. превратит производную 3-нюю ось в одном треугольнике в винтовую 3_1 , а в соседнем в ось $3_{-1} = 3_2$ и т.д.

Нетрудно показать, что если бы мы начали с оси 3_1 , то производными осями оказались бы 3_2 и 3. Таким образом, в кубических группах в любом диагональном направлении всегда имеется 3-няя поворотная ось, и ее мы будем выбирать в дальнейшем за основную, поскольку установить местонахождение параллельных винтовых осей (если они понадобятся) не представит затруднений.

Мы видели, что в ромбических группах $P2_12_12_1$ и $I2_12_12_1$ двойные оси (винтовые) не пересекаются; то же, очевидно, характерно для соответствующих кубических групп $P2_13$ и $I2_13$. Но тогда в последних не могут пересекаться и 3-ние оси. В самом деле, пересечение двух 3-них осей под углом $(\arccos -\frac{1}{3}) = 109^\circ 28' 16''$, во-первых, влечет за собой пересечение в той же точке еще двух тройных осей, во-вторых, появление и трех производных взаимно перпендикулярных 2-ных осей вопреки исходному положению. Взаимную ориентацию четырех 3-них и трех 2-ных устанавливаем при помощи простого построения. Исходим из трехгранного прямого угла, осью которого является первая из 3-них осей. По граням куба в некотором расстоянии (вдоль ребра) от вершины проводим три перекрещивающиеся винтовые оси (пунктирные). По теореме о том, что в примитивной ячейке перекрещивание взаимно перпендикулярных 2-ных осей возможно лишь при взаимном кратчайшем расстоянии в четверть трансляции, видим, что $t = a/4$. Закончив построение кубика с ребром $a/2$ и действуя поочередно каждой из трех осей 2_1 , найдем положение еще трех кубиков с 3-ними

осями, выходящими из центров граней (рис. 10 в [29]). Во всех элементарных руководствах приводится структура пирита с атомами Fe в центрах симметрии и с гантелями S—S вдоль непересекающихся 3-них осей. Легко увидеть, что между двумя S в середине гантели также возникает центр симметрии. Центры симметрии, взаимодействуя с осями 2_1 , создают плоскости скольжения g , в которых отражаются (со скольжением) гантели различных ориентаций. Если гантель сломать и оставить только один шарик, а еще лучше заменить его треугольником (перпендикулярным к 3-ней оси), то мы придем к известному структурному типу NaClO_3 . Нетрудно увидеть, что сейчас не будет центров симметрии и в атомах Na, сменивших Fe в структуре пирита, т.е. перед нами будет структура с группой $P2_13$.

ГЕКСАГОНАЛЬНЫЕ ФЕДОРОВСКИЕ ГРУППЫ [30]

Хотя в гексагональной системе 12 классов, 12 точечных групп при двух решетках Браве (P и R), но число пространственных групп значительно меньше, чем в тетрагональной системе также с двумя решетками Браве, но всего лишь с семью классами. Причина этого — в резком сокращении возможностей поочередного вступления в группы различных одноподобных элементов симметрии, и прежде всего плоскостей симметрии. Так, в гексагональной системе перпендикулярно оси 6 или 3 невозможны плоскости со скольжением.

В самом деле, допустим, что перпендикулярно оси 3 (6) проходит плоскость $g \equiv a$ со скольжением вдоль одной стороны (x) элементарного ромба с углом 120° , но тогда (ось 3!) должно существовать в той же плоскости и скольжение $g' \equiv b$ вдоль другой стороны ромба (y). Произведя два последовательных отражения в этой плоскости, но один раз со скольжением $g \equiv a$, а другой — со скольжением $g \equiv b$, мы получим (рис. 107) в центре ромба точку, связанную с началом чистой трансляцией, т.е. базоцентрированную гексагональную решетку, отсутствующую в списке 14 решеток Браве³⁴. Так как короткая диагональ

³⁴ В ромбе с углом 120° короткая диагональ d равна сторонам $a = b$. За последние же в гексагональной системе всегда берутся либо

ромба совпадает с направлением четвертой (u) оси гексагональной ячейки и эта ось u связана с x и y тройной осью, то плоскость $g \equiv a \equiv b$ одновременно была бы и n , и последняя, таким образом, становится невозможной. Итак, перпендикулярно осям 6 или 3 из четырех сортов обычных плоскостей симметрии возможна лишь зеркальная m .

Что касается вертикальных плоскостей симметрии, т.е. плоскостей, параллельных главной оси 6 (или 3), то они могут быть всех четырех сортов, но всегда за счет косых трансляций t чередуется с g и c с n . Под углом 60° (120°) косые трансляции смещают производную вертикальную плоскость вдоль ребра ромба на его половину и вносят в нее трансляционный компонент $a \cos 60^\circ = 1/2a$, который из m делает g , а из $c - n$.

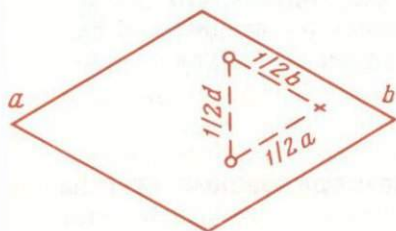


Рис. 107. К теореме о тождественности в гексагональных группах горизонтальных плоскостей m , g и n

Вертикальные плоскости вдоль длинной диагонали ($a\sqrt{3}$) элементарного ромба образуют угол 30° с кратчайшими трансляциями, которые вносят в производную плоскость скользящий компонент $a \cos 30^\circ = 1/2a\sqrt{3}$, т.е. как раз половину трансляции вдоль длинной диагонали, и дают смещающий компонент $a \sin 30^\circ = 1/2a$, и производная плоскость отходит на $1/4$ вдоль перпендикуляра из начала на длинную диагональ.

Те же причины заставляют в гексагональных группах поворотные горизонтальные двойные оси всегда чередоваться с параллельными им винтовыми³⁵, и это относится к двойным осям, как параллельным координатным осям (кратчайшим трансляциям), так и перпендикулярным к последним (параллельным длинным диагоналям $a\sqrt{3}$) (рис. 108, а, б).

кратчайшие трансляции t , либо (см. далее) следующие по краткости $t\sqrt{3}$. Добавочный узел в середине диагонали говорит о существовании более короткой трансляции $0,5t$ или $0,866t$, что противоречит допущению в начале анализа.

³⁵ А не поворотными, как в прямоугольных ячейках.

При ромбоэдрической решетке R невозможны никакие плоскости симметрии, нормальные к главной оси³⁶. В главную ось ромбоэдра не может входить параллельной компонентой двойная ось, т.е. при решетке R невозможна поворотная ось 6. За графиками всех групп отсылаем к соответственным атласам [23, 69]. В гексагональных символах, как и в тетрагональных, первая позиция (после знака решетки Браве) предоставляется главным осям симметрии 6 или 3 (числитель) и перпендикулярной плоскости симметрии (знаменатель), вторая — горизонтальным координатным направлениям и

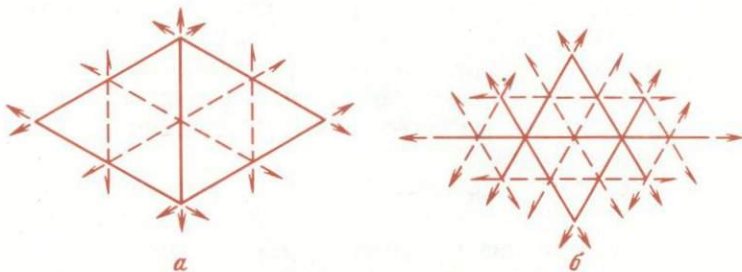


Рис. 108. Чередование в гексагональных группах горизонтальных двойных поворотных осей с винтовыми
 а — оси 2 параллельны кратчайшим трансляциям; б — перпендикулярны

третья — направлениям, перпендикулярным (апофемальным) к (горизонтальным) координатным. Легко видеть, что (в отличие от того, что имеет место в тетрагональной системе) вертикальная плоскость симметрии, проходящая через координатную ось, будет занимать третью позицию (ибо соответственная нормаль перпендикулярна к координатной оси) и наоборот.

После констатирования трафаретных положений о том, что в примитивной решетке ни перпендикулярно к $m(c)$, ни параллельно невозможны винтовые оси 6_1 , 6_{-1} , 6_2 , 6_{-2} , мы можем сразу выписать группы для ряда классов, и прежде всего голоэдрические (класс $D_{6h} = 6/mmm$): $R6/mmm$, $R6/mcs$, $R6_3/mcm$ и $R6_3/mmc$. Снова ось 6 в первой позиции — результат пересечения под углом 30° плоскостей во второй и третьей позициях, и наоборот,

³⁶Поскольку таких нет в ромбоэдре.

эта ось 6 — указание на то, что отмеченные порождающие плоскости составляют угол 30° . В первой и второй группах шестерная ось как "произведение" двух одинаковых порождающих плоскостей будет поворотной, тогда как в третьей и четвертой она становится винтовой (6_3) как произведение одной m и другой c (с вертикальной трансляционной компонентой).

В группе $P6/mmm$ начало в центре симметрии, совпадающем с одной из двух топологически одинаковых точек $6/m$, через каждую из которых проходит веер из шести горизонтальных двойных осей (12 лучей). Величина симметрии в начале 24.

В группе $P6/mcc$ (группа берилла и миларита) веера из шести горизонтальных двойных осей располагаются посередине между двумя горизонтальными m , тогда как в самих плоскостях остаются два центра симметрии ($6/m$). В обеих точках 622 и $6/m$ в.с. 12. Преимущество начала отдается точке $6/m$.

В двух остальных группах по четыре веера из двойных осей (из шести лучей каждый): два лежат в горизонтальных m , а два проходят через $\bar{1}$ и между m . Если первые составлены координатными осями, то вторые — апофемальными ($P6_3/mc\bar{1}$), и наоборот ($P6_3/mmc$). Начало в $\bar{1}$ при в.с. 12.

Аналогично мы имеем четыре гемиморфные группы класса C_{6v} : $P6mm$, $P6cc$, $P6_3cm$ и $P6_3mc$. Последняя — группа вюрцита—гринокита (ZnS — CdS).

Во всех восьми перечисленных группах в центрах двух равносторонних треугольников, на которые разбивается элементарный ромб, возникают производные тройные поворотные оси, тогда как в серединах сторон и в пересечении диагоналей ромба (в середине каждой стороны указанных правильных треугольников) мы имеем поворотные оси 2 в первых двух группах обоих классов и винтовые 2_1 в третьей и четвертой (поскольку $6_3 = 2_1 \times 3$).

Оси 6 и 6_3 не могут сойти с линии пересечения порождающих плоскостей ввиду отсутствия в последних горизонтальных компонент, хотя, конечно, теорема о переносе оси 6 может быть испытана, например, в отношении пересечения плоскостей m и производных n (g и c).

Две оси 3 в центрах двух треугольников — половин элементарного ромба — между собой трансляционно не свя-

заны и поэтому топологически не одинаковы. Эти оси особенно характерно выступают в структуре молибденита MoS_2 , где также проявляется и их различие (рис. 109, *a*). Вдоль оси z тройка призм в одном этаже чередуется с тройкой другого этажа, причем последняя повернута на 60° (180°) так, что ее призмы оказываются над пустотами первого этажа. Два сорта осей 3 "материализуются", таким образом, одинаковыми тригональными призмами, но с разных этажей. В одном слое разные оси 3 материализуются заселенными и соответственно пустыми призмами (рис. 109, *b*). Геометрическая линия оси 6_3 про-

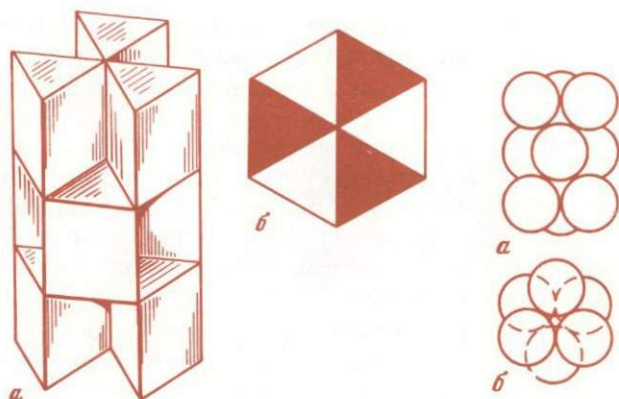


Рис. 109. Структура молибденита из S -призм вокруг Mo
a — общий вид; *б* — проекция

Рис. 110. Гексагональная (двухслойная) плотнейшая шаровая упаковка

ходит по вертикальным ребрам призм. Взяв вдоль нее три ячейки — шесть этажей, мы без труда проследим три параллельных захода 6-ной винтовой оси. Горизонтальные плоскости m пересекают тело каждой призмы. Последние также пересекаются вертикальными m , а по вертикальным граням проходят плоскости c . В пересекающихся призматических плоскостях m лежит веер из апофемальных осей 2, а с горизонтальными ребрами призм совмещается веер из координатных осей 2, и в общей точке последних находится центр инверсии — начало координат с симметрией $\overline{3}2/m = \overline{3}m$. Изображенный на рис. 109, *б* шестиуголь-

ник с тройками призм на двух высотах заключает в себе три примитивные ячейки. Одну примитивную ячейку дает ромб с двумя призмами на разных высотах (см. рис. 109, б).

К той же группе $P6_3/mmc = D_{6h}^4$ принадлежит плотнейшая гексагональная (двухслойная) шаровая упаковка (рис. 110). Ось 6_3 материализована двумя слоями — двумя тройками шаров, взаимно повернутыми на 60° (180°). Взяв шесть слоев, легко проследить три захода винтовой оси. Геометрическая линия 6_3 проходит через пустые центры последовательных троек. Между каждой парой троек образуется пустой октаэдр, в центре которого $\bar{1}$, и в нем выбирается начало с симметрией $\bar{3}2/m = \bar{3}m$. На одну примитивную ячейку приходится только два шара, каждый на оси 3 с высотами относительно начала в центре симметрии $+c/4$ и $-c/4$ ³⁷.

В структуре пирротина FeS с той же симметрией плотнейшую упаковку создают анионы S, а катионы Fe располагаются в только что охарактеризованных октаэдрических пустотах — в центрах симметрии.

Основные мотивы описанных трех структур, т.е. материализованные оси 6_3 , портит то обстоятельство, что они одновременно иллюстрируют и ось $\bar{6}$ — зеркальную ось шестого порядка, характерную для октаэдра, октаэдрической пустоты³⁸. Иллюстрацией "чистой" оси 6_3 является (рис. 111) структура вюрцита ZnS с симметрией $C_{6v}^4 = P6_3mc$. Здесь ось 6_3 материализована двумя (по высоте ячейки c) тройками из тетраэдров, смотрящих в одну сторону (вдоль оси); тройки взаимно повернуты на 60° (180°). Отсутствие центров $\bar{1}$ и горизонтальных m устраняет и зеркальные оси и инверсионные. Снова на рис. 110 показаны три примитивные ячейки, в каждой из которых лишь два тетраэдра на разных высотах.

Первые в своих классах группы (симморфные) встречаются в структурах редко, но в особенности это относится к гексагональной системе. Представителем группы $D_{6h}^1 = P6/mmm$ является фаза AlB_2 . Это сплошная уклад-

³⁷ Структура металлического цинка, как она описывается в справочниках (*Strukturbericht*) [69].

³⁸ А также инверсионную ось $\bar{6} = 3/m$ с особой точкой в центре каждого треугольника из шаров.

ка тригональных А1-призм, в каждой из которых имеется В. Различные оси 3 характеризуются различно ориентированными призмами.

Всем известный пример — укладка из гексагональных (метлахских) плиток (рис. 112, а). В центре плитки ось 6, оси 3 на стыках каждых трех плиток (с "пауками" двух ориентаций) и оси 2 в середине всех ребер плитки; два сорта вертикальных зеркальных плоскостей: одни из них перпендикулярны к ребрам плиток, а другие параллельны; чередующиеся с ними плоскости скольжения с двух сортов различаются еще и по мотиву рисунка, ими создаваемого (рис. 112, б, в).

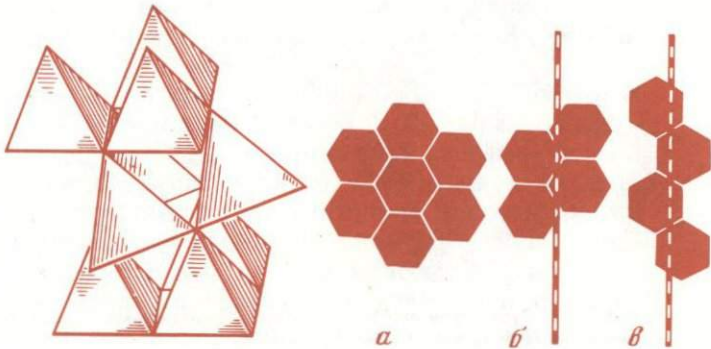


Рис. 111. Структура вюрцита ZnS из полярных тетраэдров как иллюстрация оси 6₃

Рис. 112. Укладка из шестиугольных плиток
а — общий вид; б — мотив, создаваемый плоскостями скольжения во второй позиции; в — в третьей позиции

В параморфном классе — без "боковых" элементов симметрии, т.е. с символами лишь на первой позиции $C_{6h} = 6/m$, — перпендикулярно к m возможны лишь неэнантиоморфные оси 6 и 6₃, и мы имеем, кроме симморфной группы $P6/m$, еще одну асимморфную $P6_3m$ — группу апатита. В упрощенной полиэдрической модели апатита (рис. 113) различные вертикальные оси представлены группами из полиэдров: винтовые оси 6₃ — колонками из Са-призм по мотиву MoS₂, поворотные оси 3 — колонками из одиночных тригональных призм, винтовые оси 2₁ — колонкой из изолированных Si-тетраэдров, "проложенных" пустыми октаэдрами (см. рис. 113).

В трапецоэдрическом классе $D_6 = 622$ обязательно чередуются горизонтальные оси 2 и 2_1 , и при невозможности иной решетки, кроме P , мы имеем шесть и только шесть энантиоморфных групп: $P622$, $P6_322$, $P6_222$, $P6_{-2}22 = P6_422$, $P6_122$, $P6_{-1}22 = P6_522$. В каждой из них исходным моментом является перекрещивание порождающих двойных осей (их всегда, хотя и не обязательно, можно брать поворотными) под углом 30° с расстояниями 0 , $c/4$, $c/6$, $c/12$ и с числом вееров: два (по 12 лучей), четыре (6 лучей), шесть (4), двенадцать (2).

Группы $P6_122$ и $P6_222$ — правые с правым винтом,

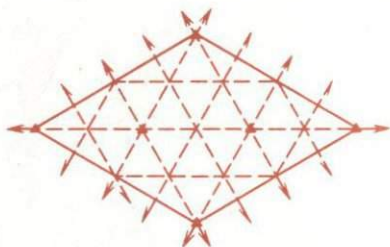
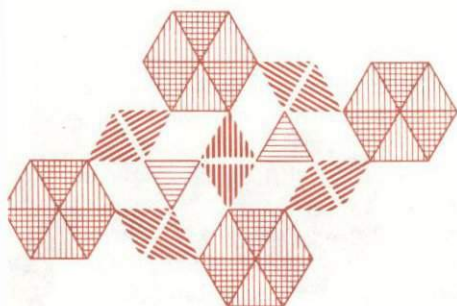


Рис. 113. Структура апатита с материализованными (соответственными группами из полиэдров) осями 6_3 , 3 и 2_1

Рис. 114. Дважды базоцентрированная гексагональная решетка

группы $P6_{-1}22$ и $P6_{-2}22$ — соответственно левые с левым винтом. Оси 6_1 и 6_{-1} — это наиболее легко воспринимаемые обычные винтовые оси, тогда как в группах с 6_2 и 6_{-2} мы имеем двухзаходные винтовые оси с двумя параллельно идущими витками. Эти два витка связаны с заключающейся в символах 6_2 и 6_{-2} двойной поворотной осью. Легко убедиться, что вторая половина одного витка оказывается над первой половиной второго витка и трансляционно ее повторяет, и, таким образом, в ячейке находится лишь по половине от каждого витка.

Аналогично при оси 6_3 мы имеем три витка, связанных тройной поворотной осью, причем вторая треть второго витка и третья треть третьего оказываются над первой третью первого витка, и тем самым высота ячейки составляет лишь треть высоты полного витка.

Труднее разобраться в том, что все точки, создаваемые правой осью 6_1 , можно получить пятизаходной левой осью 6_5 . Однако именно с этой (трудновоссоздаваемой) особенностью связаны принятые в атласах обозначения левых осей: $6_{-1} = 6_5$, $6_{-2} = 6_4$.

Точно так же возможны только шесть (тетартоэдрических) групп $C_6 = 6$, а именно: $P6$, $P6_3$, $P6_2$, $P6_{-2} = P6_4$, $P6_1$, $P6_{-1} = P6_5$.

Наиболее замечательным и известным представителем симметрии $D_6 = 622$, групп $P6_2 22$ и $P6_4 22$ являются структуры высокотемпературного правого и левого кварца. Si-тетраэдры завиваются двумя витками (заходами) вокруг оси 6_2 , располагаясь на вертикальных двойных осях в точках, через которые проходят еще две горизонтальные двойные оси, так что сам Si-тетраэдр обладает ромбической симметрией 222 [28].

В разобранных пяти классах невозможность решетки R обуславливалась вертикальной осью $2(2_1)$, которая совместно с обязательной (в гексагональной системе) осью 3 создавала в каждом классе ось 6 . Еще в двух классах (как, впрочем, и в классах $6/m$ и $6/mmm$) невозможность решетки R определяется горизонтальной (перпендикулярной к оси 3) плоскостью m . Это классы $3/m$ и $3/m2$. В современной кристаллографии комплекс $3/m$ с ударением называют 6-ной инверсионной осью и обозначают $\bar{6}$, и тогда $3/m = \bar{6}$ и $3/m2 = \bar{6}m2$.

Симморфная группа $P3/m = P\bar{6}$ является в своем классе единственной. Хотя $3/m = \bar{6}$ и носит название 6-ной оси, тем не менее она размножается по закону тройной оси, т.е. равноправные оси $\bar{6}$ (но трансляционно не идентичные) возникают в центрах обоих треугольников основного ромба, и нет производных осей 2 в центрах сторон этих треугольников (ось 2 "расплывается" в плоскость m).

Что касается групп класса $3/m2 = \bar{6}m2$ (класс дитригональной бипирамиды — тригональной голоэдри), то принятый порядок: плоскость симметрии во второй позиции и двойная ось в третьей — установился в то время, когда не было объективных способов решения вопроса, какие горизонтальные трансляции короче — перпендикулярные к вертикальным m или параллельные. Учет возможности обоих случаев приводит к четырем группам: двум симморфным — $P\bar{6}m2$ и $P62m$ и двум гемисимморфным —

$P\bar{6}c2$ и $P\bar{6}2c$. В прежних таблицах (первое издание "Интернациональных таблиц", 1935 г.) в целях удовлетворения правил классической кристаллографии, требующих, чтобы в группах D_{3h} плоскости симметрии были перпендикулярны к координатным осям, за последние для групп $P\bar{6}2m$ и $P\bar{6}2c$ принимались длинные диагонали ($a\sqrt{3}$) элементарной ячейки, в связи с чем площадь ячейки утраивалась, становилась дважды базоцентрированной (рис. 114); такая установка примитивной решетки P обозначалась H . В отношении осей $x = y = a\sqrt{3}$ вторая и третья позиции гексагонального символа меняются: $P\bar{6}2m = H\bar{6}m2$, $P\bar{6}2c = H\bar{6}c2$, т.е. плоскости симметрии и оси 2 попадают на нужные позиции. Начало в гемисимморфных группах берется в характерной точке 32 , а не в $\bar{6}$ (у обеих в.с. 6), ибо точек $\bar{6}$ в ячейке три пары.

Редкая в природе симметрия $3/m\bar{m}2 = \bar{6}m2 = D_{3h}^2$ (бенитоит $BaTiSi_3O_9$, пр.гр. $P\bar{6}c2$) характерна для шара плотнейшей гексагональной упаковки, изображение которого вместе с окружающими 14 шарами в пустотах двух сортов дано на рис. 115.

В остальных пяти классах гексагональной системы нет ни вертикальных 2 , ни горизонтальных m , и они допускают как решетку P , так и решетку R (ромбоэдрическая подсистема). В двух классах особых горизонтальных направлений нет: это $C_3 = 3$ и $C_{3i} = \bar{3} = \bar{6}$. Черта над тройкой в "интернациональных" символах обозначает добавочный центр инверсии ($i = \bar{1}$), но $3 + \bar{1}$ в классической кристаллографии является зеркальной 6 -ной осью, которую мы обозначаем $\bar{6}$.

Симморфной группе $P3$ отвечают еще две асимморфные с правой и левой винтовой осью: $P3_1$ и $P3_{-1} = P3_2$. Симморфная группа с ромбоэдрической решеткой R остается единственной, поскольку за счет косых трансляций ось 3 в вершинах элементарного ромбоэдра чередуется (атласы!) с производными осями 3_1 и 3_2 в центре каждого из шести равносторонних треугольников, на которые разбивается элементарный ромбоэдр в горизонтальной проекции: $R3 = R3(3_1, 3_2)$. Если бы мы исходили из оси 3_1 , то производными чередующимися осями были бы 3 и 3_2 .

В классе $C_{3i} = \bar{3} = \bar{6}$, если его рассматривать в первом

аспекте, нужно отдельно рассмотреть размножение оси 3 по закону 3-ной оси и отдельно размножение центра симметрии $\bar{1}$ по закону 2-ной оси ($\bar{1} = \overset{\circ}{2}$ — центр симметрии есть зеркальная ось второго порядка — основное положение классической кристаллографии). Там, где производные оси совпадут, мы будем иметь $\bar{3} = \overset{\circ}{6}$, где не совпадут, будут раздельно 3 и $\bar{1}$. Вероятно, проще рассмотреть размножение оси $\overset{\circ}{6}$, совершающееся по закону оси 6, т.е. оси $\overset{\circ}{6}$ имеются только в вершинах ромба и дают производные 3 и $\bar{1} = \overset{\circ}{2}$, первые в центрах двух треугольников — половин ромба, вторые на середине всех сторон двух треугольников, т.е. на $a/2$, $b/2$ и $d/2$. Поскольку ни инверсионные, ни зеркальные (как обладающие особыми точками) оси не могут принять в себя трансляционных компонент, то в классе $C_{3i} = \bar{3} = \overset{\circ}{6}$ только две симморфные группы.

График группы $C_{3i}^1 = P\bar{3} = P\overset{\circ}{6}$ элементарен. В группе $C_{3i}^2 = R\bar{3} = R\overset{\circ}{6}$ производными от оси 3 будут чередующиеся в шести треугольниках триметрической проекции (ромбоэдра) оси 3 и $3_{-1} = 3_2$, тогда как центры симметрии находятся в серединах 12 ребер элементарного ромбоэдра.

Здесь мы имеем дело с тонкостью, заслуживающей внимания. Поскольку ромбоэдр — только вытянутый (сжатый) куб, то центры симметрии находятся как на середине ребер, так и в центрах граней. Следует обратить внимание, что из шести изображенных в "Интернациональных таблицах" полярных ребер ромбоэдра три должны быть пунктирные, поскольку они находятся в нижней половине ромбоэдра. В верхней над ними находится грань в форме ромба. Под тремя (сплошными) верхними ребрами имеются грани внизу, и таким образом каждый центр симметрии, указанный на полярном ребре, изображает два центра симметрии: один — на ребре, другой — в центре гра-

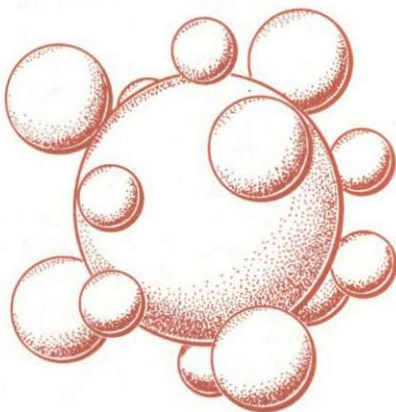


Рис. 115. Шар плотнейшей (двухслойной) упаковки с симметрией $D_{3h} = \bar{6}m2$

ни противоположной половины ромбоэдра. Центры симметрии на экваториальных (периферических) ребрах — одиночные.

Наиболее эффективным примером группы $C_{3i}^2 = R\bar{3} = R\bar{6}$ является структура диоптаза $\text{Cu}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \times 6\text{H}_2\text{O}$. В ней каждое 6-ное кольцо (как Si_6O_{18} , так и $[\text{H}_2\text{O}]_6$) обладает зеркально-поворотной осью $\bar{6}$, кольца (их центры) связаны косыми трансляциями — ребрами элементарного ромбоэдра.

В остальных трех классах, кроме главной оси 3 ($\bar{6} = \bar{3}$), имеются боковые особые направления, но не две тройки, а одна (иначе возникла бы ось 6): в классе 32 только горизонтальные оси 2 , в классе $3m$ только нормали к (вертикальным) плоскостям симметрии, в $\bar{3}m = \bar{6}m$ и те и другие совместно, но снова в одной тройке направлений, так что вторая позиция в символе третьего класса остается единственной, но зато представлена числителем и знаменателем ($\bar{3}m = \bar{3}2/m$).

В энантиоморфном классе 32 не учитываемая классической кристаллографией возможность для оси 2 быть либо параллельной кратчайшей трансляции, либо ей перпендикулярной (апофемальное направление) приводит к двум симморфным группам $P32$ и $P312$ с осью 2 либо во второй позиции при пустующей третьей, либо в третьей при пустующей второй. Соответствующими четырьмя асимморфными группами будут: $P3_12$, $P3_{-1}2 = P3_22$ и $P3_112$, $P3_{-1}12 = P3_212$.

При решетке R в правильном шестиугольнике, являющемся проекцией элементарного ромбоэдра, как двойные оси, так и нормали к плоскостям могут проходить только через середины экваториальных ребер ячейки. Так как здесь оси 3 , 3_1 и 3_2 обязательно чередуются, то симморфная группа $R32$ соединяет в себе три группы: $P32$, $P3_12$ и $P3_22$.

Заменяв двойные оси нормальными к плоскостям симметрии, мы придем прежде всего к трем симморфным группам (класс $C_{3v} = 3m$): $P3m$, $P31m$ и $R3m$. В последней группе, кроме осей 3 , мы (как и в $R3$) найдем переходящие друг в друга за счет косых трансляций оси 3_1 и 3_2 , которые невозможны в примитивных группах. Три несимморфные группы получаются путем замены $m(g)$ на $c(n)$: $P3c$, $P31c$ и $R3c$.

В ромбоэдрической голоэдриии $D_{3d} = \bar{3}2/m$ (или сокращенно $\bar{3}m = \bar{6}m$) ось 2 и плоскость m совместно занимают либо одну вторую позицию, либо одну третью, и также выпадают примитивные группы с 3_1 и 3_2 . В результате возникают три симморфные группы: $P\bar{3}m = P\bar{6}m$, $P\bar{3}1m = P\bar{6}1m$, $R\bar{3}m = R\bar{6}m$ и три несимморфные: $P\bar{3}c = P\bar{6}c$, $P\bar{3}1c = P\bar{6}1c$ и $R\bar{3}c = R\bar{6}c$. Последняя группа (D_{3d}^6) — это группа таких столь важных в кристаллографии и минералогии минералов, как корунд, кальцит (исландский шпат) и На-селитра.

Изображенная в [28] модель корунда из Al-октаэдров имеет в виде основного строительного элемента тройку октаэдров, наложенных один на другой общими основаниями, два октаэдра заселенных и один пустой. Через колонку проходит ось 3, в центре пустых октаэдров — $\bar{1}$, а в общей грани двух заселенных октаэдров — тройки двойных поворотных (горизонтальных) осей. В структуре CaCO_3 (NaNO_3) колонка составлена одним заселенным октаэдром с $\bar{1}$ и двумя пустыми, в общей грани которых на трех пересекающихся горизонтальных осях 2 — группа CO_3 .

Следует заметить, что, хотя в графиках для $R\bar{3}m$ и $R\bar{3}m$ мы указали чередование m с g , эти плоскости g , однако, не совсем аналогичны плоскостям g при решетке P . При решетке R скольжение в производной плоскости от m включает также вертикальную компоненту [37] хотя и изображается одними горизонтальными штрихами.

Чтобы удовлетворить правилам классической минералогии, т.е. не иметь "оси" 1 во второй позиции, мы соответственные группы можем дать в аспекте H : $P312 = H32$, $P3_112 = H3_12$, $P3_212 = H3_22$, $P31m = H3m$, $P31c = H3c$, $P\bar{3}1m = H\bar{3}m$, $P\bar{3}1c = H\bar{3}c$, ("Интернациональные таблицы". 1-е изд. [69]).

Итого мы имеем в 12 классах гексагональной системы $4(D_{6h}) + 4(C_{6v}) + 2(C_{6h}) + 6(D_6) + 6(C_6) + 1(C_{3h}) + 4(D_{3h}) + 4(C_3) + 2(C_{3i}) + 7(D_3) + 6(C_{3v}) + 6(D_{3d}) = 52$ группы против 68 тетрагональных всего лишь при семи классах. Из этих 52 только семь имеют решетку R . В пяти классах ромбоэдрической подсистемы отношение числа P -групп к R -группам составляет 18:7.

Во многих курсах ромбоэдрическую подсистему называ-

ют тригональной, с чем нельзя согласиться, поскольку класс тригональной голоэдри, наиболее типичная модель для которого — обыкновенная тригональная призма — оказывается в гексагональной подсистеме, ибо он обладает осью $\bar{6}$ и для него невозможна решетка R . Как мы видели, групп с решеткой R всего лишь семь. С точки зрения теории установок, лежащей в основе распределения классов на подсистемы, главная причина отнесения класса призмы в гексагональную подсистему — это то, что в ней шесть особых боковых направлений: три двойные оси и три нормали к плоскостям, в результате чего лауэграмма та-

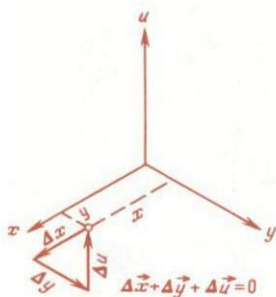


Рис. 116. К теореме об основном свойстве трех горизонтальных точечных индексов в гексагональной системе

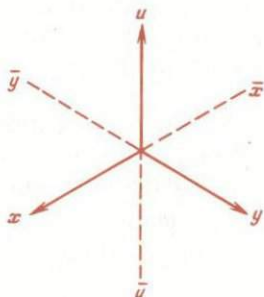


Рис. 117. В гексагональной системе каждая горизонтальная координатная ось является линией симметрии в отношении двух других горизонтальных координатных осей

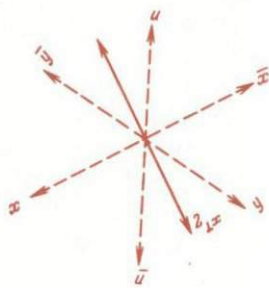


Рис. 118. В гексагональной системе нормаль к какой-либо горизонтальной оси является линией симметрии между отрицательным направлением второй горизонтальной оси и положительным третьей

ких кристаллов будет шестилучевой звездой, тогда как все классы ромбоэдрической системы, например ромбоэдр кальцита, всегда характеризуются звездой всего лишь с тремя лучами.

Формулы разложения. Во всех гексагональных группах начало берется на (главной) оси $\bar{6}$ или 3 , и согласно общим правилам сначала умножаем главную ось. Затем вводятся в действие шесть или три горизонтальные оси 2 (если они существуют), и этим заканчивается получение всех, например правых, точек. Используя затем какой-либо один-единственный элемент

симметрии второго рода (проще всего центр симметрии), сразу получаем вторую половину точек (левые).

Все эти размножения* осуществляются особенно просто, если и для точек использовать четыре координаты и только в конечном результате ликвидировать координату по оси u путем прибавления ко всем трем горизонтальным координатам отрезка равной длины, а именно такого, чтобы координата u исчезала (рис. 116).

Размножим тройной осью исходную точку mnp или $mn0p$. Круговая перестановка даст $mp0p$, $0mnp$, $n0mp$ или mnp ; \bar{n} , $m-n$, p ; $n-m$, \bar{m} , p . Если ось 6-ная, вводим вертикальную ось 2 ($6 = 3 \cdot 2$) и получаем еще три точки: $\bar{m}\bar{n}p$; n , $n-m$, p ; $m-n$, m , p .

В отношении горизонтальных двойных осей замечаем, что каждая горизонтальная координатная ось является линией симметрии для двух других горизонтальных (рис. 117) координатных, тогда как двойная ось, перпендикулярная к горизонтальной координатной, например оси x , будет линией симметрии между $+x$ и $-x$, а также между положительным направлением второй оси координат и отрицательным третьей (рис. 118), и поэтому, переставив координаты исходной точки, мы, кроме того, у них меняем знак (а также по оси z).

Таким образом, горизонтальные двойные координатные оси дадут (см. рис. 117), исходя из точки $mnp = mn0p$: $2_x \div m0n\bar{p} = m-n, \bar{n}, \bar{p}$; $2_y \div 0nm\bar{p} = \bar{m}, n-m, \bar{p}$; $2_z \div nm0\bar{p} = nm\bar{p}$.

Горизонтальные двойные оси, перпендикулярные к осям координат, дадут (см. рис. 118), исходя из $mnp = mn0p$:

$$2_{\perp x} \div \bar{m}0\bar{n}\bar{p} = n-m, n, \bar{p};$$

$$2_{\perp y} \div 0\bar{n}\bar{m}\bar{p} = m, m-n, \bar{p};$$

$$2_{\perp z} \div \bar{n}\bar{m}0\bar{p} = \bar{n}\bar{m}\bar{p}.$$

При принципиальной важности размножения точек последовательно каждой горизонтальной осью можно получать последние 6 (3) (правых) точек воздействием одной оси, например 2_x , поочередно на каждую из первых шести (трех) точек. Обратившись к "Интернациональным таблицам", найдем, что для группы $P622$ порядок первых

шести точек общего положения там повторяет приведенный нами, тогда как для второй шестерки порядок осей u , y , x :

В группе $P321$ шесть точек общего положения это три первые из первой шестерки и три первые из второй шестерки. В группе $P312$ к трем первым из первой шестерки прибавляется вторая тройка из второй шестерки.

Замена главной оси на винтовую сказывается на соответственных прибавках ($1/6$, $1/3$, $1/2$ и т.п.) перед плюсовой последней координатой точек первой шестерки и перед минусовой последней координатой точек второй шестерки.

ЧЕТВЕРТЫЙ ИНДЕКС В ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ СИСТЕМЕ [7]

Четвертый индекс не является специфической особенностью гексагональной системы, но лишь таким методом решения обычных геометрических и кристаллографических задач, который значительно эти решения упрощает. Этот метод, обусловленный высокой симметрией гексагональных фигур, до некоторой степени аналогичен методу лишних параметров в анализе (способы Лагранжа) и потому не должен фигурировать в окончательном решении задачи.

Даны индексы hkl некоторой грани (плоскости) в гексагональной кристаллографической системе координат, т.е. при угле 120° между осями x и y и равных масштабах вдоль обеих; требуется найти индексы двух других граней, которые существуют в фигуре за счет тройной оси, перпендикулярной к x и y в точке их пересечения.

Общий аналитический метод — это поворот координатных осей на углы $\pm\alpha$, в данном частном случае на $\pm 120^\circ$. Кристаллограф, используя симметрию фигуры, решает эту задачу, вводя четвертую ось — третью горизонтальную (u). Рассматривая ее как третью симметрическую по отношению к x , y , мы пишем индексы исходной грани hkl и двух симметричных $ihkl$ и $kihl$. Для всяких расчетов (геометрические задачи, вычисление зон и т.д.) четвертая ось и четвертый индекс излишни, и мы избавляемся от него с помощью теоремы, констатирующей равенство нулю суммы трех первых индексов. И тогда окончательным решением задачи нахождения трех плоскостей, свя-

занных тройной осью, будет: hkl ; $-(h+k)$, h , l и k , $-(h+k)$, l . Только эти тройки индексов нужны для всех аналитических и кристаллографических вычислений.

Это достаточно элементарная и известная вещь, пока дело касается индексов граней. Когда же мы переходим к индексам ребер (координатам точек), то встречаемся с необычайным запутыванием вопроса, определяющимся стремлением рассматривать четвертый индекс как нечто самодовлеющее (ср. наиболее подробную и все же запутанную разработку этого вопроса в курсе Доливо-Добровольского [31] или в последней статье Доннея [71]), а не как прием решения конкретной геометрической задачи.

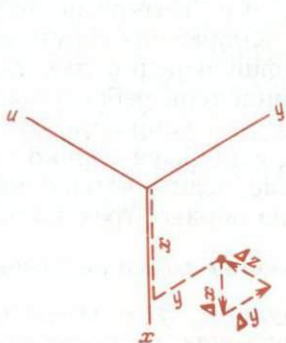


Рис. 119. "Лишняя" ось u в гексагональной системе

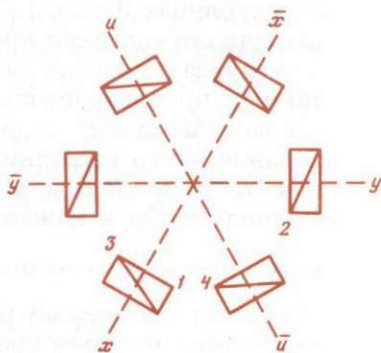


Рис. 120. Расположение тетраэдров $[BeO_4]$ в структуре берилла

Даны координаты некоторой точки (индексы ребра) mnp (в гексагональной системе) и требуется найти координаты (индексы) двух аналогичных точек (ребер), связанных с исходной тройной осью симметрии. Вводим (для решения задачи) четвертую ось u . Очевидно (рис. 119), соответствующая координата нашей точки будет нулем и координаты (индексы) всех трех точек будут $m0p$, $0mp$ и $p0m$. Однако теорема, которая позволяет нам избавиться от четвертой координаты (и индекса), сейчас будет другая, а именно: при трехкоординатном изображении точки в плоскости (с тройной симметрией) мы имеем право ко всем координатам прибавить одинаковые отрезки, не изменяя положения точки, как то явствует из рис. 119. На основании этой теоремы четвертый ("лишний"

в окончательном ответе) индекс ребра всегда может быть сведен к нулю и даже вычеркнут. Для второй точки это достигается прибавлением ко всем (горизонтальным) координатам по $-n$, для третьей по $-m$. Полное решение задачи таким образом будет:

1. $mn0p$; $mn0p$; mnp .
2. $0mnp$; $-n, m-n, 0, p$; $-n, m-n, p$.
3. $n0mp$; $n-m, -m, 0, p$; $n-m, -m, p$.

Только тройки индексов, стоящие в последнем столбце, нужны для решения всех геометрических и кристаллографических задач, и только эти индексы приводятся в известных таблицах Wyckoff [74] и в "Интернациональных таблицах для определения кристаллических структур" [69].

В курсах кристаллографии нередко даются рецепты по такому преобразованию индексов ребер (точек), которое сделало бы сумму первых трех равной нулю. Это преобразование легко выполнить, используя только что приведенную теорему. В самом деле, если в четырехкоординатном символе $mn0p$ к каждой из первых трех координат прибавить по $-\frac{m+n}{3}$, то положение точки не изменится и будет достигнут требуемый результат. Этот результат, быть может, имеет эстетическое значение, но такие четыре координаты неработоспособны, не могут быть вставлены в обычные формулы кристаллографических вычислений, и методика обратного от них отхода в указанных курсах легко вызовет недоумение читателя.

Покажем применение четвертого индекса точки (ребра) к решению часто встречающихся в структурном анализе задач. На рис. 120 приведено расположение тетраэдров BeO_4 в гексагональной структуре берилла. Координаты точки 1 заданы: mnp . Найти координаты прочих аналогичных точек.

Покажем применение четвертого индекса точки (ребра) к решению часто встречающихся в структурном анализе задач. На рис. 120 приведено расположение тетраэдров BeO_4 в гексагональной структуре берилла. Координаты точки 1 заданы: mnp . Найти координаты прочих аналогичных точек.

Проще всего найдутся они для точки 2, а именно nmp . Чтобы найти координаты точки 3 замечаем, что 1 и 3 симметричны относительно оси x , и для точки 1 сводим координату x к 0, а именно $mn0p$; $0, n-m, -m, p$. Теперь пишем координаты точки 3 в четырехчленной формуле $0, -m, n-m, p$ и в окончательном виде (сведя третий индекс к нулю) $m-n, \bar{n}, 0, p$ или $m-n, \bar{n}, p$. Координаты точки 4 получаются из симметрии x и \bar{y} в отношении

оси $у\bar{у}$: (1) $mn0p$; $m-n$, 0 , $-n$, p ; (4) n , 0 , $n-t$, p и окончательно (4) t , $t-n$, 0 , p и т.д.

Во всех случаях четвертый индекс, выполнив свою служебную роль, исчезает в окончательном ответе.

Этот же метод может быть применен и для решения задач в тех случаях, когда симметрия тетрагональная или гексагональная с 6-ной осью, с использованием федоровской идеи о введении такого числа горизонтальных координатных осей, какое отвечает симметрии вертикальной оси. Таким образом, в случае 4-ной оси координаты исходной точки вместо mnp будут: 1) $mn00p$ и для симметричных: 2) $0mnp$, 3) $00mnp$, 4) $n00mp$. В окончательном ответе от "лишних" индексов избавляемся при помощи очевидного свойства усложненных символов: не изменяя положения точек, всегда можно прибавлять одинаковые количества к первому индексу и к третьему и точно так же ко второму и четвертому. Окончательный результат: 1) mnp , 2) $-n$, t , p , 3) $-t$, $-n$, p и 4) n , $-t$, p .

Аналогично решаются задачи в случае 6-ной оси, хотя проще их решать, оперируя с 3-ной осью и далее с 2-ной.

О ТРОЙНЫХ ПОВОРОТАХ В КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ГРУППАХ [32]

В 1947 г. автором было показано [7], что если рассматривать основное значение теоремы о равенстве нулю суммы трех горизонтальных гексагональных индексов в том, что она дает наиболее простой способ нахождения индексов второй и третьей плоскостей, связанных с исходной тройной осью симметрии, то аналогом этой теоремы при разыскании координат точек будет следующая теорема. Если в гексагональных осях положение точки определять четырьмя координатами — вертикальной и тремя горизонтальными (триа отрезками по трем осям со взаимными углами 120°), то ко всем трем горизонтальным координатам можно прибавлять по равному отрезку без изменения положения точки. Справедливость этого положения очевидна из рис. 121.

Применяем ее для нахождения к данной точке I) mnp еще двух, связанных с нею тригирой. В четырехосной системе координаты переписуются, очевидно, так: I) $mn0p$.

Произведя круговую перестановку, имеем: II) $0mnp$; III) $n0mp$. Используем теорему и в случае II ко всем трем горизонтальным координатам прибавляем по $-n$, а в случае III по $-m$ и получаем: I) $mn0p$; II) $-n, m-n, 0, p$; III) $n-m, -m, 0, p$. Третья координата у нас всюду сведена к нулю, и, отбрасывая ее, приходим к координатам трех связанных тригирой точек в обычном трехкоординатном виде: I) m, n, p ; II) $-n, m-n, p$; III) $n-m, -m, p$, поскольку для всех аналитико-геометрических расчетов всегда нужны только три координаты.

В случае кубической (и вообще ромбоэдрической) сис-

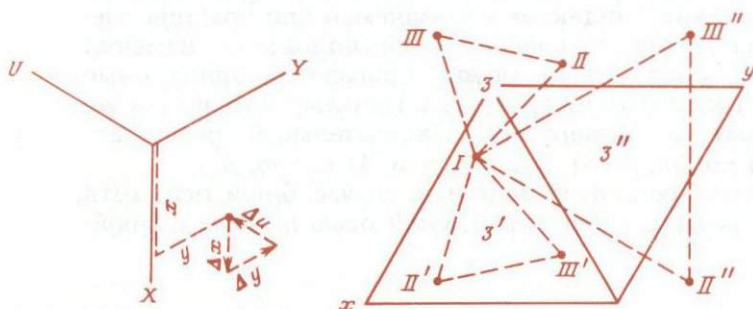


Рис. 121. Точечный аналог теоремы о трех горизонтальных индексах гексагональной системы

Рис. 122. Тройные повороты вокруг производных тройных осей гексагональной решетки

темы три координатные оси, связанные тригирой, некопланарны, и их достаточно для полного определения плоскостей и точек ($hkl, lkh, klh, xyz, zxy, yzx$) без координатной оси вдоль тригиры. В этом случае некопланарности осей, связанных тригирой, приведенная выше теорема изменяется следующим образом.

Если к трем координатам точки (по осям, связанным тригирой) прибавить равные отрезки e , то расстояние точки от тригиры, а также азимут ее останутся прежними, но точка сместится вдоль тригиры на $e\sqrt{3}$ в случае кубической системы и, вообще, на $e\frac{c}{a}$ в случае ромбоэдрической. В долях диагонали (тригиры $-c$) смещение вдоль диагонали всегда точно равно смещению вдоль любой координатной оси (в долях этой оси $-a$).

Три выражения ($m, n, p; -n, m-n, p; n-m, -m, p$) для трех точек, связанных (в гексагональной системе координат) тригирой, дают нам повороты точки mnp не только вокруг тройной оси в начале координат, но также и повороты вокруг "производных" тройных осей, а именно (рис. 122) тех тройных осей, которые расположены в центрах двух треугольников — двух половин элементарного ромба в гексагональной решетке.

Из основ учения о пространственных группах симметрии известно, что поворот вокруг этих внутренних осей ячейки есть "произведение" поворота вокруг тройной оси в начале координат на перенос (трансляцию) вдоль соответствующей оси ячейки.

Таким образом, чтобы найти на рис. 122 точки, соответствующие I в результате поворота вокруг оси $3'$, мы просто прибавляем к II и III по трансляции, параллельной оси x (левый поворот) и диагонали (правый поворот) элементарной ячейки, и получаем точки II' и III' .

Чтобы найти точки, соответствующие I при повороте вокруг производной оси ($3''$) внутри второго треугольника элементарной ячейки, мы прибавляем к II и III трансляции, параллельные диагонали элементарной ячейки и оси y , и получаем точки II'' и III'' .

В формульном выражении повороты (против часовой стрелки) вокруг осей $3, 3'$ и $3''$ будут

3	$3'$	$3''$
$I) \ mnp$	mnp	mnp
$II) \ -n, m-n, p$	$1-n, m-n, p$	$1-n, 1+m-n, p$
$III) \ n-m, -m, p$	$1+n-m, 1-m, p$	$n-m, 1-m, p$

С наиболее сложными случаями размножения точек при помощи тройных осей мы встречаемся в пространственных группах симметрии с четырьмя не пересекающимися друг друга тройными осями. Остановимся на простейшей из таких групп: $T^4 = P2_13$ (во все другие аналогичные, но более сложные группы эта группа входит множителем).

Если поворот вокруг тройной оси (1), которая проходит через начало координат (рис. 123), все тот же, становящийся тривиальным: xuz, zxu, uzx , то труднее найти результат поворота той же точки xuz вокруг тройной

оси (2), а именно оси $[11\bar{1}]$, проходящей через точку $0 \frac{1}{2} 0$ или же $1 \frac{1}{2} 0$.

По-видимому, наиболее прост в этом случае метод, названный Ю.В. Вульфом [72] методом мнимых плоскостей симметрии. Всякий поворот вокруг этой оси (2) эквивалентен отражению в плоскости $(\bar{1}\bar{1}0)$, отстоящей от начала на $r_1 = a\sqrt{\left(\frac{1}{4}\right)^2 + \left(\frac{1}{4}\right)^2}$, и последующему отражению в плоскости (011) , отстоящей от начала на $r_2 =$

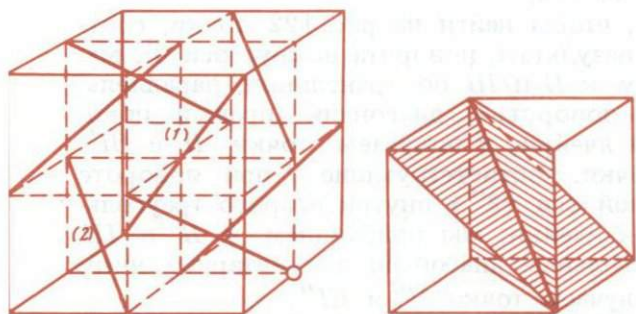


Рис. 123. Пространственная группа $T^4 = P23$ с четырьмя непересекающимися тройными осями

Рис. 124. "Мнимые плоскости" симметрии, порождающие ось третьего порядка

$= a\sqrt{\left(\frac{1}{4}\right)^2 + \left(\frac{1}{4}\right)^2}$. Обе "мнимые плоскости" выделены на рис. 124.

По теоремам об "умножении" отражения на трансляцию первая операция меняет координаты x на y (и обратно) с добавкой полутрансляции к обеим координатам.

Вторая операция заменяет y на $-z$ (и обратно) и также добавляет к обеим координатам по полтрансляции:

$$I) \begin{array}{ccc} x & y & z \\ \frac{1}{2} + y & \frac{1}{2} + x & z \end{array}$$

$$\text{II) } \begin{array}{ccc} x & y & z \\ x & \frac{1}{2} - z & \frac{1}{2} - y. \end{array}$$

Суммируя (перемножая) обе операции, получаем (отбрасывая целые трансляции) для поворота точки xuz вокруг тройной оси (2)

$$\begin{array}{ccc} x & y & z \\ \frac{1}{2} + y & \frac{1}{2} - z & -x. \end{array}$$

Циклической перестановкой один раз букв x, y, z и второй раз индексов тройных осей $[11\bar{1}]$ получим все 12 точек группы $T^4 = P2_13$, которые приведены в "Интернациональных таблицах" и др.

Конечно, размножение точек, исходя из xuz, zxu, uzx , можно производить и с помощью трех двойных винтовых осей, связывающих между собой тройные оси.

Если элементарный куб рис. 123 отразить в диагональной плоскости $(1\bar{1}0)$, то мы придем к рис. 125, в котором диагональ — ось 3-го порядка через начало координат — сохранилась. Прочие же тригиры ориентированы по-иному.

В виде рис. 123 группа T^4 изображена в "Интернациональных таблицах" [69] и у Ниггли [73], в виде рис. 125 она дана в книге Уайкова [74]. Так как класс $T = 23$ (класс тетартоэдра — тригонритетраэдра) энантиоморфный, и левая и правая модификации кристаллизующегося в этом классе (и в указанной пространственной группе T^4) хлората NaClO_3 ³⁹ (с противоположными направлениями вращения плоскости поляризации) фигурируют во всех курсах кристаллографии, то возникает вопрос, не соответствуют ли зеркально равные друг другу ячейки рис. 123

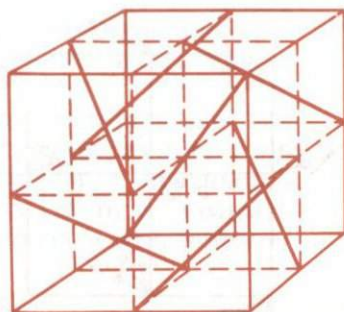


Рис. 125. Второй аспект пространственной группы T^4

³⁹Его структура была (одновременно с голландскими исследователями) установлена Вульфом Ю.В. [72], интересовавшимся хлоратом главным образом с точки зрения его энантиоморфизма.

и 125 двум различным энантиоморфным пространственным группам симметрии, подобно тому что мы имеем для энантиоморфных кварцев с двумя энантиоморфными группами: $D_3^4 = P3_12$ (правой) и $D_3^6 = 3_22$ (левой). Во всяком случае, кристаллы, построенные из атомов в равных местах зеркально равных ячеек рис. 123 и 125, будут, несомненно, один лево-, а другой правовращающим.

Двух пространственных групп в этом случае, однако, нет, ибо от расположения осей на рис. 123 к расположению осей по рис. 125 можно перейти не только путем отражения, но и путем одних поворотов. Для этого нужно по

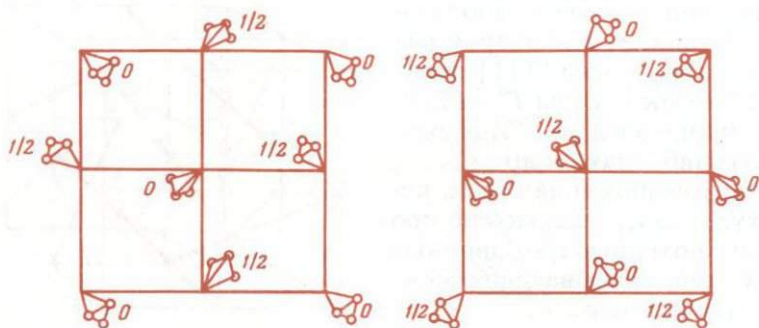


Рис. 126. Полярное расположение точек в пространственной группе T^4 (в аспекте рис. 123)

Рис. 127. Полярное расположение точек в пространственной группе T^4 (в аспекте рис. 125)

рис. 123 за новое начало взять вершину переднего правого нижнего октанта (эта точка отмечена кружком) и выходящее из нее ребро, параллельное оси x , принять за новую ось y , а ребро, параллельное оси $-y$, — за новую ось x .

Лучше всего такой переход осуществить на модели, составленной из восьми кубиков-октантов, в которых обозначены (в каждом по одной) полярные тройные оси. Если бы мы (соответственно симметрии $T = 23$ сделали эти тройные оси полярными, то смогли бы констатировать, что при последней перестановке кубиков от рис. 123 к рис. 125 (и наоборот) у нас в зеркально равных расположениях оси смотрели бы в противоположные стороны. Поскольку направления поворотных осей не определяют пространственной группы симметрии, то это говорит толь-

ко о том, что в группе T^4 можно выделить правое и левое расположения точек.

На рис. 126, заимствованном из "Интернациональных таблиц", полярные концы осей внутри всех октантов элементарной ячейки группы T^4 материализованы в виде треугольных острий, составленных каждое тремя точками общего положения и одной — частного (на тройных осях). Только что рассмотренное преобразование (см. от рис. 123 к рис. 125) сводится на рис. 125 к замене квадранта в верхнем левом углу на правый нижний с указанным поворотом (рис. 127). Если на рис. 126 острие смотрит к началу координат, то на рис. 127 оно смотрит от начала координат и отошло по диагонали от начала к противоположной вершине квадранта (как это видно из поставленных у острий нулей и половинок).

Если кристалл с острием⁴⁰ в начале октанта по рис. 126 характеризуется вращением плоскости поляризации в одном направлении, то кристалл с острием у противоположной вершины 1-го октанта по рис. 126 будет вращать плоскость поляризации в противоположном направлении.

Выводы

Лево- и правовращающие кристаллы в большинстве случаев характеризуются и соответствующими (левыми и правыми) энантиоморфными пространственными группами симметрии. Кубические кристаллы NaClO_3 также разбиваются по способности вращения плоскости поляризации на правые и левые, и возникает вопрос, не имеет ли соответственная пространственная группа симметрии T^4 двух энантиоморфных модификаций, тем более что эта группа и в справочниках фигурирует обычно либо в одном, либо в другом аспекте, которые являются зеркальными отражениями друг друга. Показано, что переход от одного аспекта к другому можно осуществить и одними поворотами и что до тех пор, пока на осях группы не будут фиксированы полярные направления, эти два аспекта приходится считать не зеркально, но конгруэнтно равными.

⁴⁰ В структурах левой и правой модификаций NaClO_3 такие острия материализованы в "зонтичных" группах ClO_3 .

4 РЕШЕТОК БРАВЕ КАК ГЕНЕРАТОРЫ 30 ФЕДОРОВСКИХ ГРУПП СИММЕТРИИ [33]

Почти до конца XIX в. в науке господствовала идея, согласно которой дискретная молекула, представляя собой мельчайшую неделимую частицу вещества, служит изначальным носителем его свойств, в частности симметрии кристаллов.

Микрокристаллография показала, что регулярной укладкой молекул, иными словами, используя решетки Браве, можно точечную симметрию, присущую отдельной молекуле, распространить на все бесконечное кристаллическое пространство, на весь объем кристалла. Симметрию молекулы можно описать одним из 32 классов симметрии, а для наглядности заменить молекулу обычной кристаллографической деревянной моделькой, иллюстрирующей этот класс, или в конце концов просто вписать молекулу в полость "деревяшки", при систематическом повторении ("размножении") такой модели на все бесконечное пространство ее симметрия не нарушается массой соседних моделей, причем то же остается справедливым для всякой другой аналогичной модели, помещаемой (в параллельном положении) в любом узле решетки. Все это элементарно ясно, когда используется одна из шести примитивных решеток Браве с пустыми ячейками, т.е. одна из тех решеток — "установок", которые были введены минералогами при разбиении кристаллов по шести системам (сингониям). Великое открытие Браве и его предшественников (например, Франкенгейм) было в показе того, что проблема распространения точечной симметрии отдельной модели на бесконечную их совокупность одинаково успешно разрешается и при помощи более сложных центрированных решеток, общее число которых становится 14 (неприводимых решеток Браве). В качестве конечного результата "умножения" (размножения) каждого из 32 классов (соответственных моделей) на соответствующие решетки Браве мы приходим к 73 кристаллографически различным расположениям моделей или к тем 73 пространственным группам симметрии, которые Федоровым были названы симморфными.

Существует 5 кубических точечных групп (классов) и 3 кубические решетки, которые порождают кубические симморфные группы в числе

$$5 \times 3 = 15$$

2 триклинные группы и одна решетка порождают триклинные симморфные группы $2 \times 1 = 2$

3 моноклинные точечные группы и две решетки дают $3 \times 2 = 6$

Имеются 3 ромбических класса = 3 точечные группы и 4 решетки, но в случае гемиморфной "группы подковы" $mm2$ приходится различать между двумя неодинаковыми взаимными ориентациями двух множителей, и, таким образом, число ромбических симморфных групп $3 \times 4 + 1 = 13$

При 7 тетрагональных точечных группах имеются лишь 2 соответствующие решетки, но в случае скаленоэдрической группы $D_{2d} = \overline{4}2m$ нужно учитывать возможность другой ориентации соответствующей модели ($D_{2d} = \overline{4}m2$), и, таким образом, мы приходим к числу $7 \times 2 + 2 = 16$

Каждая из 12 гексагональных точечных групп может быть умножена решеткой P , но только 5 из них реагируют с решеткой R и только 4 могут принимать две различные ориентации по отношению к решетке P ($P3m1, P31m$ и т.д.) $12 + 5 + 4 = 21$

Итого 73^{41}

Когда инструментом размножения служит примитивная решетка, то в пустых промежутках между размноженными моделями возникают новые элементы симметрии, которые уже не принадлежат какой-либо фигуре специфически, не проходят через ее среднюю точку. Новорожденные элементы симметрии связывают модельки между собой, в частности соседние, но, конечно, и они действуют во всем кристаллографическом пространстве. При примитивных решетках новые элементы симметрии, проходящие вне основных узлов, повторяют элементы симметрии, пересекающие исходные модели (по крайней мере в классах низших сингоний). Так, в случае симметрии "кирпича" mmm с тремя взаимно перпендикулярными зеркальными плоскостями у каждой модельки (рис. 128) мы легко увидим в размноженной картине аналогичные зеркальные плоскости между каждой парой моделей. На рис. 129, *a* изображен простейший мотив с единственной зеркальной плоскостью m у каждой фигурки и с "производными" зеркальными плоскостями между фигурками. Последние появляются при правильной регулярной укладке фигур в результате размножения их трансляциями;

⁴¹ В свете последующего изложения любопытны соответствующие двумерные результаты: 10 классов (симметрии розеток), 5 решеток (сеток) Браве и 13 симморфных плоских групп.

из них более активна та, которая нормальна к исходной зеркальной плоскости: она родит производную. Мы записываем это в виде $m_0 \times t = m_{1/2}$, что прочитывается таким образом: две последовательные операции — отражение (левой половинки фигуры в правую) и последующая трансляция — эквивалентны одной единственной суммарной операции — отражению во вновь рождающейся зеркальной плоскости, которая проходит через $(1/2)$ середину трансляции и связывает левую (правую) половинку исходной фигурки с правой (левой) половинкой соседней фигурки.

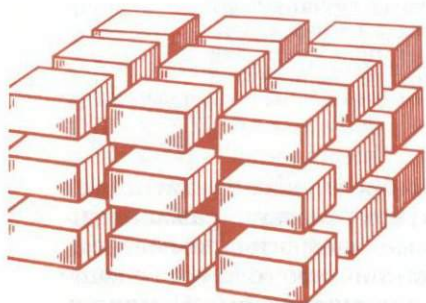


Рис. 128. Размножение простейшей ромбической модели — кирпичика примитивной решеткой Браве

Взаимоотношения фигурок усложняются при центрированной решетке (рис. 129, б), когда мы в центр прямоугольника из четырех ближайших моделек вставляем по тождественной фигурке, т.е. вводим дополнительную косую (диагональную) трансляцию. Сейчас та плоскость симметрии, которая на рис. 129, а была производной, сама становится исходной. Ставя вопрос, каким известным нам или похожим

на него элементом симметрии, помимо косой трансляции, связаны шеренги вновь вставленных фигурок со старыми, мы должны увидеть (между шеренгами) на рис. 129, б плоскость скольжения (g). Каждую фигурку справа от этой плоскости можно считать отражением фигурки слева, но со скольжением на половину трансляции, параллельной плоскости скольжения. Отражение в такой плоскости есть операция, суммирующая две последовательные операции: отражение левой половины фигурки в исходной зеркальной плоскости и перенос получившейся правой половинки на косую трансляцию вправо и вниз (или вверх): $m_0 \times t_{\wedge} = g_{1/2}$. Через g мы обозначаем плоскость скольжения. Как показывает рис. 129, б, при центрированной решетке исходная зеркальная плоскость чередуется с плоскостью скольжения. Если записать в случае примитивной решетки

$Pm = Pm(m')$, где в скобках показана производная зеркальная плоскость, чередующаяся с первой, то при центрированной решетке запись $Cm = Cm(g)$ и в скобках сейчас фигурирует чередующаяся с исходной зеркальной плоскостью производная скользящая.

Удаливши косую трансляцию, мы, однако, не только очевидным образом (снявши вставленные фигурки) вернемся к примитивной группе. Используем основное положение теории групп (для которой кристаллографические группы служат особо наглядными иллюстрациями), согласно которому каждый вновь порождаемый элемент

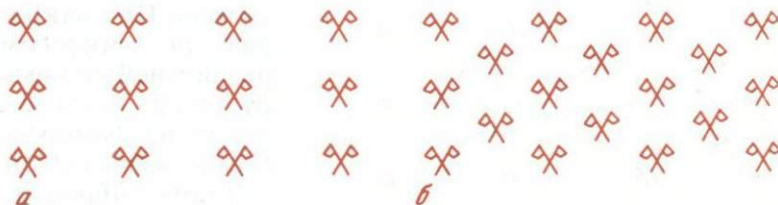


Рис. 129. Размножение плоской элементарной фигурки с единственной собственной плоскостью (линией) решеткой (сеткой) Браве *а* — решетка примитивная, между каждой парой соседних фигурок проходит параллельная производная зеркальная плоскость; *б* — решетка центрированная. Чередование в мотиве зеркальных плоскостей с плоскостями скользящего отражения

симметрии ("произведение двух элементов симметрии", причем в качестве множителей мы сначала берем более известные элементы симметрии⁴²) обладает теми же правами, что и элементы-родители, в частности порожденный элемент может существовать и самостоятельно без родителей, после того как они исчезнут. Жестокою операцией — ликвидацию родителей при сохранении новорожденного — мы иллюстрируем рис. 130. На нем у выстроившихся фигурок уже нет зеркальных плоскостей, отсутствует и другой родитель — косая трансляция, поскольку по концам соответствующего вектора (из вершины ячейки в ее центр)

⁴² Строго говоря, имеются в виду операции симметрии, т.е. отражение, поворот, перенос-трансляция, но мы ради простоты будем говорить не об операциях, а об элементах симметрии и делать исключение лишь в отношении трансляций — это ведь лишь операции основного в микрокристаллографии элемента симметрии — решетки (ср. [1]).

находятся уже не конгруэнтные, а такие фигурки, которые являются отражением одна другой, но зато новорожденная плоскость скольжения сохранена. Ячейка сейчас лишь псевдоцентрированная, а фактически и формально примитивная.

Представленная на рис. 130 "правильная система фигур" уже не будет симморфной. В самом деле, составляющие ее фигуры потеряли плоскость симметрии, между тем если считать эти фигурки уменьшенными до молекулярных размеров $\sim 3-5 \text{ \AA}$, то ясно, что соответствующий монокристалл будет казаться глазу обладающим зеркаль-

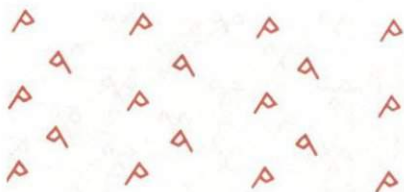


Рис. 130. Прямоугольный мотив из половинок тех симметричных фигурок, которые создавали рис. 129, б, шеренги левых и шеренги правых половинок связаны плоскостью скольжения

ными плоскостями симметрии. При макросимметрии m микросимметрия правильной системы фигур будет Pg , и, по Федорову, это — несимморфная пространственная группа.

Таким образом, операцию центрирования — введения центрированной решетки — можно уподобить возведению в квадрат, и на обратном пути — при "извлечении корня" (снятии центрированной решетки) — мы получаем как исходную группу с зеркальными плоскостями, так и другой корень с одними плоскостями скольжения. Один из этих корней естественно считать действительным, второй же можно назвать мнимым. Эти обозначения для корней кажутся более подходящими, чем положительный и отрицательный, поскольку решение, названное мнимым, представлено группой с плоскостями скольжения, невозможными в точечных группах, которые мы по внешнему виду различаем в монокристаллах.

Исходя из точечной группы $mm2$ с двумя взаимно перпендикулярными зеркальными плоскостями (класс "подковы"), мы путем $Pmm2 \rightarrow Cmm2 = Cm(g)m(g)2$ приходим к трем корням из центрированной группы $Pmm2$, $Pgg2$, $Pmg2$, которые иллюстрируются рис. 131, а, б, 132, а, б.

Если возводящая в степень решетка объемноцентрированная I , то из степенной группы $Imm2 = Im(n)m(n)2(2_1)$

извлекаются один действительный и два мнимых (комплексных) корня: $Pmm2$, $Pnn2$, $Pmn2_1$. Эти группы и соответствующие им правильные системы моделей иллюстрируются теми же рис. 131 и 132, но сейчас центральные фигурки в истинно- и псевдоцентрированных группах нужно считать поднятыми над уровнем основных фигурок в плоскости чертежа на половину вертикальной трансляции; так работает клиноплоскость n , у которой скользящие компоненты параллельны: одна — оси в плоскости чертежа и другая — оси перпендикулярной ей.

Выше указано, что получаются неодинаковые симморф-

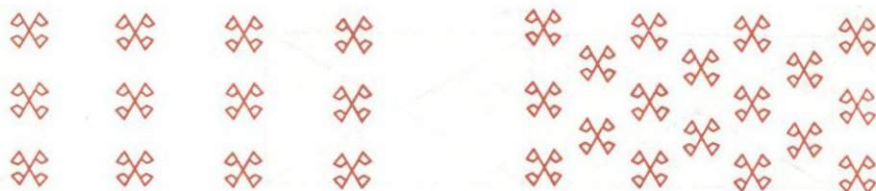


Рис. 131. Размножение элементарной фигурки с двумя взаимно перпендикулярными плоскостями решеткой (сеткой) Браве
 а — решетка примитивная; б — решетка центрированная



Рис. 132. Прямоугольные мотивы с примитивной решеткой Браве, иллюстрирующие мнимые корни группы $Cmm2$

а — шеренги из половинок фигурки рис. 131, б связаны двумя взаимно перпендикулярными семействами плоскостей скользящего отражения; б — в мотиве сохранилась одна зеркальная плоскость. Шеренги из половинок фигурки рис. 131, б связаны семейством плоскостей скольжения, перпендикулярных к собственной плоскости симметрии половинок фигурок

ные группы в зависимости от двух возможных ориентаций решетки C относительно комплекса симметрии (подковы) $mm2$. Был рассмотрен случай, когда центрированная грань C перпендикулярна к обеим плоскостям симметричности: $Cmm2$. Если же одна такая плоскость перпендикулярна C , а другая с ней совпадает ($Cm2m$), то первая m по-прежнему чередуется с g , но не ясен результат пере-

множения C и сливающейся с ней m . На рис. 133, *a* показано, что получится из некоторой точки над плоскостью (кружок) в результате действия двух элементов симметрии. Оба крестика (снизу плоскости) связаны с перекрывающимися их кружками отражением в зеркальной плоскости. Крестики и кружки связаны между собой решеткой C , но крестик с кружком, лежащим не над ним, связан отражением в клиноплоскости, которое суммирует операции m и C ; $n = C \times m$. Таким образом, в развернутом виде группу $Cm2m$ мы должны записать $Cm(g)2(2_1)m(\equiv n)$. Плоскость m на третьем месте одновременно представляет

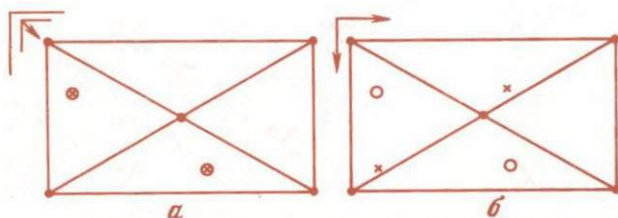


Рис. 133. Четыре точки, связанные одновременно действующими и совпадающими с плоскостью чертежа зеркальной плоскостью и центрированной прямоугольной сеткой Браве (кружки — точки над плоскостью, крестики — под ней) (*a*) и то же с заменой зеркальной плоскости на плоскость с двумя независимыми компонентами скольжения (*b*)

и клиноплоскость: $m \equiv n$. Последнюю мы склонны не замечать при наличии совпадающей с ней m , но она вскрывается при извлечении корней из степенной группы $Cm2m$. Легко видеть, что сейчас при извлечении корня мы стоим перед двумя возможностями на первой (после символа решетки) позиции и также перед двумя независимыми возможностями на третьей позиции, т.е. примитивных групп — корней из $Cm2m$ — будет четыре: $Pm2m$, $Pg2_1m$, $Pm2_1n$, $Pg2n$.

В счет дальнейшего рассмотрим, что делает решетка C , если с гранью C совпадает плоскость скольжения $g = b$. Снова проследивши (см. рис. 133, *b*) за размножением исходного кружка (другой кружок и два крестика), легко приходим к выводу, что $C \times g = g'$ или $C \times b = a$, т.е. если грань C совпадает с плоскостью $g = b$, то последняя одновременно будет и плоскостью $g' = a$, и, таким образом,

она характеризуется сразу двумя взаимно перпендикулярными нескладывающимися скольжениями.

Сейчас становится понятным, что наиболее эффективной в роли генератора примитивных групп должна быть решетка F .

На рис. 134 продемонстрировано условными обозначениями, что в степенной группе $Fmmm$ каждая зеркальная плоскость m одновременно выполняет функцию плоскости n ($m \equiv n$), причем происходит чередование $m \equiv n$ с плоскостями $g \equiv g'$ ($g \equiv a, b, c$), в которых одновременно действуют два независимых скольжения вдоль взаимно

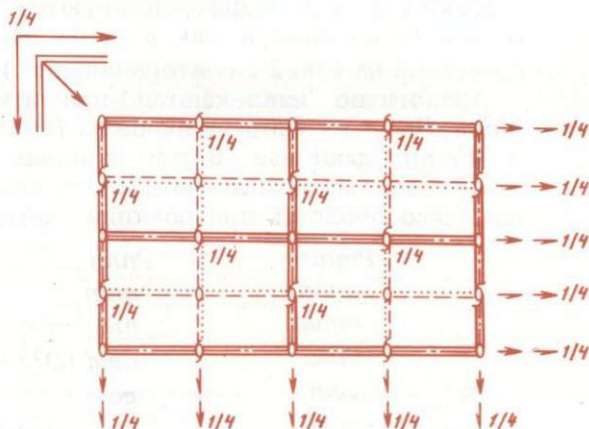


Рис. 134. Гранецентрированная группа $Fmmm = F(m \equiv n, b \equiv c)(m \equiv n, c \equiv a)(m \equiv n, a \equiv b)$

Сдвоенными сплошными линиями показаны зеркальные плоскости; внутренняя штрихпунктирная линия делает их одновременно клиноплоскостями. Тесно сближенные параллельные — штриховая и пунктирная линии — две слившиеся плоскости скольжения со взаимно перпендикулярными скольжениями $a \equiv c$ и $b \equiv c$

перпендикулярных ребер ячейки:

$$Fmm2 = Fm \equiv n(b \equiv c) m = n(b \equiv c) 2(2_1),$$

$$Fmmm = Fm \equiv n(b \equiv c) m = n(c \equiv a) m \equiv n(a \equiv b).$$

За знаком F в каждой из двух (трех) позиций — обозначения всех сортов плоскостей, фигурирующих в наших формулах. Извлекая корень, т.е. снимая центрирующие транс-

ляции, получаем возможность на каждой позиции символа оставить любую плоскость из четырех. Таким образом, прежде всего приходим к 10 корням группы $Fmm2$, т.е. к 10 примитивным группам класса подковы $mm2$. Для обозрения эту десятку удобно представить в виде треугольной таблицы:

Pmm			
mn	Pnn		
mc	nc	Pcc	
mg	ng	cg	Pgg'

Буквы g и g' дифференцируются как b на первой (после P) позиции и как a — на второй. 10 есть число сочетаний на 4 по 2 с повторениями: $4 \cdot 5 / (1 \cdot 2) = 10$.

Аналогично "извлекаются" примитивные группы класса mtm . Часть их найдена выше из $Imtm$ и $Cmtm$, но корни из $Fmtm$ дают все 16 примитивных групп с символами-комбинациями по 3 из четырех типов плоскостей. Их проще всего обозреть при помощи схемы из двух столбцов:

	$Pmtm$	$Pnnt$
	mtn	ntm
	mta	nta
	mna	$nta (D_{2h}^{16} =)$
$(D_{2h}^7 =)$	ccm	ccn
(bam)	ggm	$ggn (ban)$
(bcm)	gcm	$gcn (bcn)$
	ccg	bca

Таким образом, в рамках некоторого класса, в частности в $mm2$ и mtm , мнимые — несимморфные — группы решительно преобладают и не по той только формальной причине, что в списке m, n, c, g "мнимых" плоскостей скольжения в три раза больше. Богатый накопленный материал с расшифрованными структурами показывает, что в природных и синтетических кристаллах за представляющейся глазу макрозеркальной плоскостью обычно скрывается одна из плоскостей скольжения. Они более эластичны и менее требовательны. Мы можем проиллюстрировать это на маленьком примере. Хорошо известно, что неприемлема кладка кирпича по примитивному закону

(рис. 135, а) в рамках группы $Pmm2$. Рекомендуется кладка согласно рис. 135, б, т.е. по закону $Cmm2 = Cm(g)m(g)2$ с добавочными плоскостями скольжения, которые чередуются с зеркальными. Эти зеркальные плоскости, однако, сохраняются лишь в более исключительных случаях, плоскости же скольжения, как сказано, менее требовательны, и на рис. 135, в видно, что действительно первые (по крайней мере, в одном направлении) исчезают от совсем незначительных сдвигов, вторые же сохраняются; больше того, четко выступает различие в двух сортах (на ячейку) плоскостей скольжения.

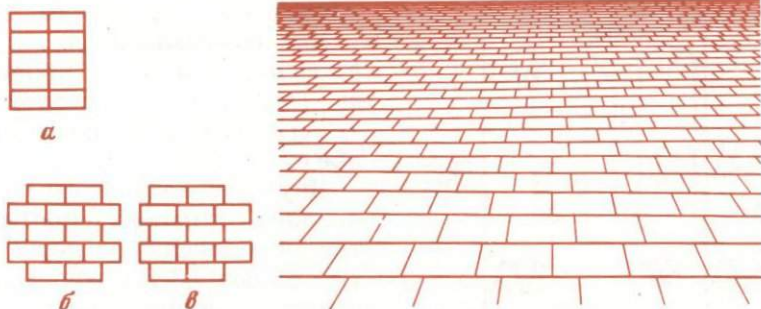


Рис. 135. Три мотива кирпичной кладки с симметрией
а — $Pmm2$; б — $Cm(g)m(g)2$; в — $Pmg2$

Рис. 136. На лондонской мостовой плоскости скользящего отражения воспринимаются в перспективе как истинные зеркальные плоскости

На рис. 136 изображена лондонская мостовая, в которой отчетливо видны плоскости скользящего отражения, в перспективе, однако, они воспринимаются как настоящие продольные зеркальные плоскости.

Следующий шаг — получение всех мнимых (комплексных) центрированных групп. Совершенно очевидно, что четыре корня из $Immm$, т.е. $Pmmm$, $Pnnn$, $Pmnn$, $Pnmm$, при возведении в степень I дают единственную $Immm$; точно так же для 6 корней из $Smmt$ — S -степень будет общая: $Smmt$. Мы приходим к новым результатам, возведя корни из $Immt$ в степень S , и наоборот. Исчерпывающие результаты дает возведение в степени I и S всех 16 корней из $Fmmt$. Новых групп получается сравнительно мало из-за рассмотренных конгруэнтных совпадений и просто

чередования. Так, при решетке I плоскости m обязательно чередуются с n ($m_0 \times t_\lambda = n_{1/4}$), а g с g' ($b_z \times t_\lambda = a_z$, $c_x \times t_\lambda = a_x$ и т.д.), и, следовательно, для каждой из трех позиций в голоэдрической тройке мы имеем две возможности с итоговым результатом: одна I группа с m на всех трех позициях, вторая — с двумя m , третья — с одной m и четвертая, в которой буквы m отсутствуют: $Immm$, $Imma$, $Ibam$, $Ibca$ (аналогично: $Imm2$, $Ima2$, $Iba2$).

В комплексных группах с решеткой C для плоскостей, параллельных особому направлению Z (две первых позиции символа) и ему перпендикулярных (последняя позиция символа) справедливы различные закономерности.

Как показано выше, $m_z \equiv n_z$ и $b_z \equiv a_z$, тогда как "продольные" m (m_x и m_y) чередуются с g (g_x и g_y), а продольные c_x и c_y — обе с n .

Двум возможностям на третьей позиции символа противостоят три комбинации на первых двух, т.е. общее число групп C равно шести: $Cmmm$, $Cscm$, $Cstc$, $Ctma$, $Ccca$, $Cmca$.

Все же в рамках решетки F мы пока имеем лишь элементарный результат Браве — по одной симморфной "действительной" группе $Fmm2$ и $Fmmm$.

Еще к одной F -группе в каждом из этих двух классов мы придем, если примем во внимание особенности тождества m и n для плоскостей, параллельных центрированным граням ортогональной ячейки.

Во всех плоскостях скользящего отражения, фигурирующих в развернутых символах F -групп, приведенных выше, величина скольжения равна половине трансляционного вектора, совпадающего с направлением скольжения, тогда как в клиноплоскости n ($\equiv m$) трансляционный компонент представлен целой (косой) трансляцией. Это значит, что при удвоении всех ребер ячейки при сохранении

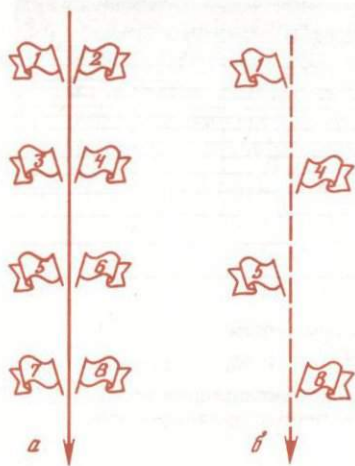


Рис. 137. Простейший орнаментальный бордюр

a — иллюстрация продольной зеркальной плоскости; b — иллюстрация продольной плоскости скользящего отражения

ее гранецентрированности плоскости g (a , b , c) гибнут, а клиноплоскость n может сохраниться в виде алмазной плоскости d со скольжением в $1/4$ диагонали, вдоль которой в большой ячейке идет косая трансляция в $1/2$ этой диагонали.

Если удвоение, как указывалось, касается всех трех ребер ячеек $Fmm2$ и $Fmmm$, то это приведет нас к еще двум — алмазным — группам: $Fdd2$ и $Fddd$.

Вероятно, здесь уместна аналогия, возникающая при выводе 7 групп симметрии бордюров. На рис. 137, a изображен бордюр с симметрией $P1m1$, где m — зеркальная

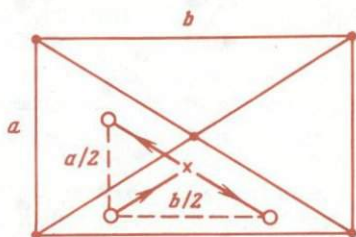


Рис. 138. Совмещение в одной плоскости алмазных плоскостей со скольжениями по разным диагоналям приводит к центровке обоих ребер соответствующей грани параллелепипеда

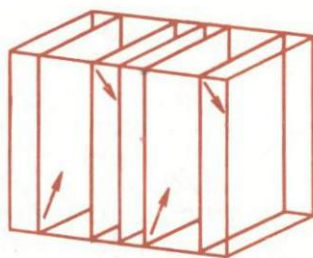


Рис. 139. Два сорта клиноплоскостей в алмазной ромбической федоровской группе

плоскость, параллельная оси трансляций: она связывает флажки 1 с 2, 3 с 4 и т.д. Флажки 1 и 4 связаны плоскостью скользящего отражения, которая представлена произведением $m \times t_{\Delta} = g$, однако при наличии m и t эта плоскость g не бросается в глаза. На рис. 137, b нет уже ни m , ни t (короткая трансляция пропала, налицо удвоенная $2t$), но их дитя — результирующая плоскость g — сохраняется и становится отчетливо видна.

Клиноплоскости, "зарытые" в $Fmm2$ ($Fmmm$), трансформируются в алмазные плоскости d в группах $Fdd2$ и $Fddd$ таким же образом, если все трансляции удваиваются.

Если группа $Fddd$ ($Fdd2$) возникает при удвоении всех ребер ячейки $Fmmm$ ($Fmm2$), то семейство из 4 клиноплоскостей, перпендикулярных любому ребру ячейки

(например, ребру c), сохраняется, превращаясь в плоскость d ; однако трансляционные компоненты каждой такой плоскости не могут работать вдоль обеих диагоналей одной и той же грани, так как это неизбежно возродит короткие трансляции a и b .

Если у первой плоскости скользящего отражения (плоскость перпендикулярна ребру c) вектор скольжения направлен вдоль диагонали $a + b$, то у соседней плоскости — вдоль диагонали $a - b$ (рис. 138).

Таким образом, в алмазных группах $Fdd2$ и $Fddd$ перпендикулярно каждому ребру ячейки чередуются четыре

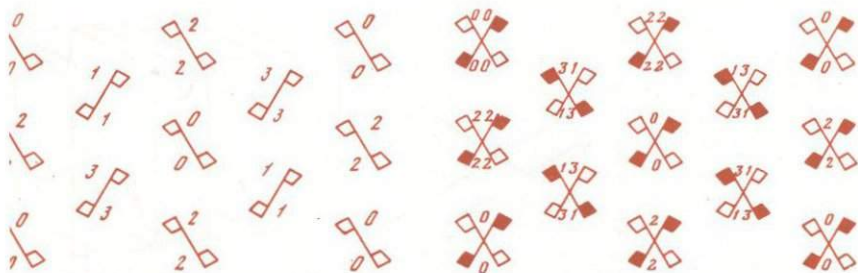


Рис. 140. Удвоение каждого ребра ячейки в группе $Fmm2$ с последующим уничтожением зеркальных плоскостей (не n -плоскостей) приводит к алмазной группе $Fdd2$

Рис. 141. Алмазная группа $Fddd$

Половина флажков обращена к читателю лицевой стороной, половина — изнанкой

плоскости d (d') со скольжением, параллельным то одной, то другой диагонали, это показано на рис. 139 и отражено в развернутых символах групп

$$Fd(d')d(d')2 = C_{2v}^{19} \text{ и}$$

$$Fd(d')d(d')d(d') = D_{2h}^{24}.$$

Таким образом, перпендикулярно двум (или трем) ребрам ромбической ячейки проходят по два вида алмазных плоскостей. На рис. 140 при помощи флажков, обращенных к читателю своей лицевой стороной, показано возникновение группы $Fdd2$ из $Fmm2$. Если на каждом из четырех уровней расположить по две пары флажков, показывающих как свое лицо, так и изнанку (группа 222), мы получим иллюстрацию группы $Fddd$ (рис. 141).

Интересные детали генерирующих эффектов выступают, если исходить из симморфной группы моноклинной голоэдриии $P2/m$. Возводя ее в степень C , далее извлекая из группы $C2/m$ корни и помня, что $C = ab$, мы сразу получаем четыре примитивные группы: $P2/m$, $P2_1/m$, $P2/a$, $P2_1/a$, каждая из которых при возведении в степень C дает одну и ту же $C2/m = C2(2_1)m(a)$. Тут необходимо вспомнить, что если пренебречь топологической тождественностью, то "бокоцентрированных" решеток в моноклинной системе нужно считать (ср. [1]) не одну, а две: $C = ab$ и $A = bc$; это оказывается существенным при "обратном" возведении корней степени C в степень A . Группа $A2/m$ топологически тождественна $C2/m$, но группы $P2/a$ и $P2_1/a$ при возведении в степень A дают одинаковый результат — новую группу $C_{2h}^6 = A2(2_1)/a(n) = A2/a$, резко отличную от $C2/m$.

Однако в целях унификации обозначений в стандартах "Интернациональных таблиц" [69] для трех только что упомянутых групп меняются местами оси x и z , т.е. даются формулы $P2/c$, $P2_1/c$ и $C2/c = C2(2_1)/c(n)$, и тем самым затушевывается более простая связь групп $P2/c$ и $P2_1/c$ с группой $C2/m$, которая выступит лишь тогда, когда указанным двум примитивным группам будет придана ориентация $P2/a$ и $P2_1/a$.

ЭНАНТИОМОРФНЫЕ ФЕДОРОВСКИЕ ГРУППЫ [34]

Энантиоморфные кристаллы, принадлежащие группам симметрии с элементами только 1-го рода, играют максимальную роль в современной прикладной кристаллографии. Потому соответственные федоровские группы заслуживают того, чтобы рассмотреть их вне связи с другими группами так, как это сделал 90 лет тому назад Л.Зонке [75]. В то же время желательнее увидеть максимальное их единство в условиях все увеличивающейся симметрии.

Удобно вывод-обзор этих групп сделать в рамках "генерирования" их с помощью такого "очевидного" инструмента, как 14 решеток Браве, подобно тому как это было сделано в отношении ромбических групп в [33].

Моноклинная энантиоморфия $C_2 = 2$. Флажками на рис. 142,а иллюстрируется примитивная симморфная группа $C_2^1 = P2$. Возвысив ее в степень C ,

т.е. введя в действие центрированную решетку C , мы приходим к схеме рис. 142, б, на которой между каждыми двумя поворотными 2-ными осями (2) нужно увидеть чередующиеся с ними винтовые 2-ные оси (2_1). Последние появляются как следствие основной теоремы теории групп, здесь выражающейся таким образом: две последовательные операции — поворот вокруг обычной (поворотной) 2-ной оси (флажок 1 → флажок 2) и последующая косая трансляция (флажок 2 → флажок 3) эквивалентны, т.е. могут быть заменены одной-единственной (суммирующей) операцией — поворотом вокруг 2-ной винтовой оси,

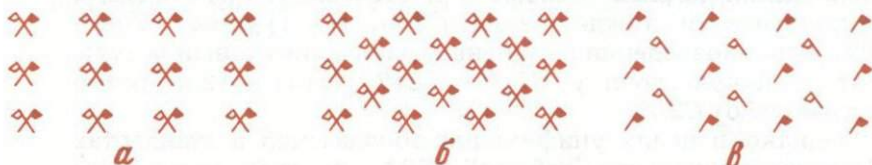


Рис. 142. Три федоровские группы класса $C_2 = 2$
 $a - C_2^1 = P_2$; $b - C_2^3 = C_2 = C_2(2_1)$, $v - C_2^2 = P_2$,

которая параллельна первой и проходит через середину косой трансляции, связывающей две соседние 2-ные (поворотные) оси (флажок 1 → флажок 3). Федоровскую группу C_2 в развернутом виде можно записать как $C_2^3 = C_2 = C_2(2_1)$; $2 \times t_{\perp} = 2_1$.

Опуская для простоты термины "операция", "поворот", можно говорить, что при "умножении" 2-ной оси на косую трансляцию мы разлагаем последнюю на компоненту перпендикулярную и компоненту параллельную 2-ной (поворотной) оси. Первая компонента на середине своей создает параллельную исходной 2-ную ось, в которую вторая компонента вливается целиком, превращая ее в винтовую 2-ную ось (2_1).

Извлекая из C -степенной группы корень, т.е. снимая косую трансляцию, мы, кроме действительного корня — исходной симморфной группы P_2 , получаем также математически равноправный ("мнимый") корень с одними винтовыми осями $P_{2_1} = C_2^2$, который иллюстрируется схемой рис. 142, в.

Контуры трех схем рис. 142, а–в геометрически тождественны приведенным в [33] схемам для тройки групп

Pm , $Cm(g)$, Pg , но в [33] при наличии перпендикулярного к плоскости чертежа зеркала все флажки были белыми, смотрели на читателя своей лицевой стороной, сейчас же переворачивающие (перекидывающие) двойные оси 2 и 2_1 делают половину флажков черными, т.е. показывающими свою обратную сторону — изнанку.

Ромбическая энантиоморфия. Федоровские группы класса ромбического тетраэдра $D_2 = V = 222$. В символ каждой из 9 федоровских групп этого класса входят три двойки, и всегда должно иметь в виду, что любая из них (соответствующая операция) будет "произведением" (в только что указанном смысле) двух других (операций). Клейновское обозначение V (фаугруппа) энантиоморфного класса, сохраняющееся и для всех федоровских групп этого класса, указывает, что соответствующая "абстрактная" группа есть Vierergruppe и содержит 4 операции: 1 , 2_x , 2_y , 2_z , причем любая из них, не равная единице, будет произведением двух других, не равных единице⁴³.

⁴³ Это наиболее четко выражается так называемым квадратом Кейли, работающим подобно Пифагоровой таблице:

1	2_x	2_y	2_z
2_x	1	2_z	2_y
2_y	2_z	1	2_x
2_z	2_y	2_x	1

Другие клейновские (т.е. подчиняющиеся абстрактной V) группы: $C_{2h} = 2/m$ с элементами 1 , 2 , m , i и $C_{2v} = mm2$ (класс "подковы") с 1 , m_x , m_y , 2_z . С помощью зеркальных и инверсионных осей две новые четверки могут быть записаны как 1 , 2 , $\bar{2}$, $\bar{2}$ и 1 , $\bar{2}_x$, $\bar{2}_y$, 2_z , что позволяет при иллюстрации трех групп пользоваться одними и теми же схемами из флажков, но с раскраской их в два цвета:

$$\begin{vmatrix} 1 & 2 & m & i \\ 2 & 1 & i & m \\ m & i & 1 & 2 \\ i & m & 2 & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 2 & \bar{2} & \bar{2} \\ 2 & 1 & \bar{2} & \bar{2} \\ \bar{2} & \bar{2} & 1 & 2 \\ \bar{2} & \bar{2} & 2 & 1 \end{vmatrix};$$

$$\begin{vmatrix} 1 & m_x & m_y & 2_z \\ m_x & 1 & 2_z & m_y \\ m_y & 2_z & 1 & m_x \\ 2_z & m_y & m_x & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & \bar{2}_x & \bar{2}_y & 2_z \\ \bar{2}_x & 1 & 2_z & \bar{2}_y \\ \bar{2}_y & 2_z & 1 & \bar{2}_x \\ 2_z & \bar{2}_y & \bar{2}_x & 1 \end{vmatrix}$$

Кажущаяся (с точки зрения максимальной экономичности в написании символа 222) избыточность — три двойки вместо двух двоек в символе — существенна при объяснении некоторых далее разбираемых парадоксов.

Исходную примитивную симморфную группу $D_2^1 = V^1 = P222$ иллюстрирует та же схема из флажков, которая была дана в [33] для группы $Pmm2$, но замена зеркал на перекидывающиеся двойки и здесь заставляет различать во флажках белое лицо и зачерненную изнанку. Меняют цвет флажков лежащие в плоскости чертежа оси 2_x и 2_y , а перпендикулярная к той же плоскости 2_z цвет не изме-

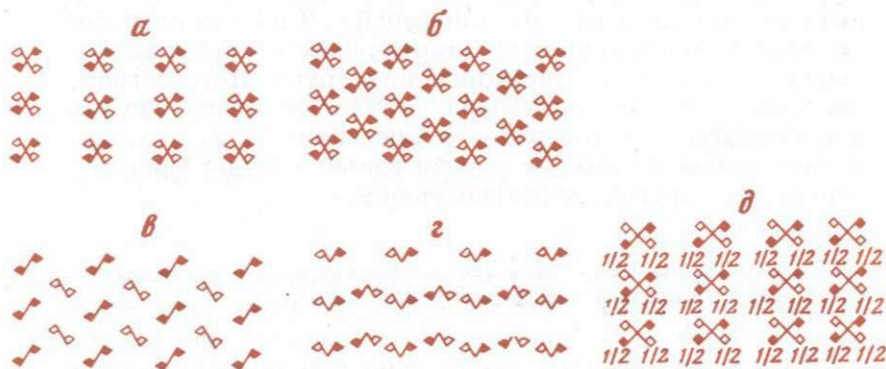


Рис. 143. Четыре федоровские группы класса $D_2 = 222$

$a - D_2^1 = P222$; $б - D_2^2 = C222$; $в - D_2^3 = P2_1 2_1 2$; $г - D_2^4 = P22_1 2$; $д - D_2^5 = P222$

няет (рис. 143, а). Основное положение теории групп требует, чтобы число белых (сторон) флажков и зачерненных было одинаково.

Возвышение примитивной симморфной группы $P222$ в степень C иллюстрируется схемой рис. 143, б, из которой (в согласии с теоремой умножения осей (поворотов) на трансляции) следует развернутое выражение степенной группы $C222 = C2(2_1)2(2_1)2(2)$. Таким образом, горизонтальные поворотные 2-ные оси в обоих (горизонтальных) направлениях чередуются с 2-ными винтовыми, тогда как число вертикальных поворотных 2-ных осей просто удваивается.

После оговорки о равноправии в степенной группе

поворотных и винтовых осей производим операцию извлечения корня с результатом: $P222$ (см. рис. 143, а), $P2_1 2_1 2$ (см. рис. 143, в) и $P22_1 2$ (рис. 143, г, д).

В исходной примитивной симморфной группе $P222$ две "порождающие" 2-ные оси ("родители") лежат в одной плоскости и, пересекаясь под прямым углом, в согласии с элементарной теоремой геометрической кристаллографии ($2_x \times 2_y = 2_z$) порождают проходящую через точку пересечения двух осей-родителей к ним перпендикулярную вертикальную ось $2(2_z)$.

В мнимой группе $P2_1 2_1 2$ с порождающими горизонтальными винтовыми осями 2_1 последние остаются в одной плоскости и потому пересекаются. По методу флажков $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ легко увидеть, что их произведением будет вертикальная поворотная ось 2 , та самая, которая в симморфных группах $P222$ и $C222$ проходит через начало координат, в группе же $P2_1 2_1 2$ отстоит от осей-родителей соответственно на $a/4$ и на $b/4$.

Помимо метода флажков $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$, этот эффект можно показать и "алгебраическим" методом. Согласно рис. 143, б, ось $(2_1)_x$ является произведением $2_x \times t_\lambda$ и точно так же $(2_1)_y = 2_y \times t_\lambda$, а тогда $(2_1)_x \times (2_1)_y = 2_x \times 2_y \times t_\lambda^2 = 2_z \times t_\lambda^2$. Дважды повторенная косая центрирующая трансляция будет "полной" диагональной трансляцией, одинаково представленной как в примитивной группе, так и в центрированной, т.е. $t_\lambda^2 = 1$, и, следовательно, $(2_1)_x \times (2_1)_y = 2_z$.

В "мнимой" группе $P22_1 2$ родителями стали поворотная ось 2_x и винтовая $(2_1)_y$, также обе в одной плоскости (горизонтальной) и потому пересекающиеся. Их детище (флажки $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$) — поворотная ось 2_z , однако не та, что в группах $P222$ и $C222$ проходила через начало координат, а сместившаяся из этого начала на $\frac{a+b}{4}$.

Подтверждаем это алгебраическим методом: $2_x \times (2_1)_y = 2_x \times 2_y \times t_\lambda = 2_z \times t_\lambda = 2_z \times \frac{a+b}{2} = 2'_z$. Это та ось 2 , которая в развернутом символе $C2(2_1)2(2_1)2(2)$ фигурирует в третьих скобках. Важно отметить, что эта поворотная ось 2_z уже не пересекается с поворотной 2_x .

Так как группа $P22_1 2$ клейновская, т.е. в ней каждая двойка есть произведение двух других, то согласно крис-

таллографической традиции желательнo отличную ось выносить на 3-ю позицию, тогда стандартный аспект иллюстрируется рис. 143, д. Сейчас родителями берутся две поворотные, но непересекающиеся оси, и их произведением — детищем — становится (флажки $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$) винтовая ось 2_1 , которая проходит вдоль отрезка, отмечающего кратчайшее расстояние (вертикальное $c/4$) между двумя (горизонтальными) непересекающимися — перекрещивающимися — осями: $2_x \times 2'_y = 2_x \times 2_y \times c/2 = 2_z \times c/2 = (2_1)_z$.

Легко видеть, что вектор, соответствующий кратчайшему расстоянию между двумя непересекающимися и перпендикулярными 2-ными осями, будет обязательной и в то же время единственной причиной появления трансляционной компоненты вертикальной 2-ной оси, рассматриваемой как произведение двух горизонтальных осей независимо от того, будут ли последние поворотными или винтовыми.

Таким образом, при обозначении федоровской группы тремя двойками, каждая из которых есть произведение (детище) двух других, подстрочная единица у какой-либо двойки становится указанием, что две другие двойки не пересекаются. В частности, это относится и к ранее рассмотренной группе $P2_1 2_1 2$. На рис. 143, в мы видим, что здесь две винтовые — горизонтальные — оси действительно пересекаются и потому не дают вертикальной компоненты в перпендикулярную к ним ось 2_z , и наоборот эта последняя не пересекается ни с одной из горизонтальных двоек, и соответственно у последних (результат 2×2) имеются подстрочные единицы.

Возведение в степень C и последующее извлечение из нее C -корней не привели нас к группе $P2_1 2_1 2_1$, где три двойки лишь перекрещиваются и потому имеют подстрочный индекс. Конечно, можно сразу начать с двух непересекающихся винтовых осей, но в целях систематики хорошо отметить, что эту группу $D_2^4 = P2_1 2_1 2_1$ нельзя получить и в виде корня из объемноцентрированной "степени". В группе $I222$ все производные двойки будут, очевидно, винтовыми: $2 \times t_\wedge = 2_1$, и так как косая трансляция этой группы имеет компоненты по всем трем координатным направлениям $d = \frac{1}{2}(a + b + c)$, то три производные винтовые оси должны пересекаться в точке $1/4 \ 1/4 \ 1/4$

и ей аналогичных, что исключает "задуманную" группу $P2_1 2_1 2_1$ с тремя непересекающимися 2_1 .

Итак, $D_2^8 = I222 = I2(2_1)2(2_1)2(2_1)$. В [33] было показано, что группа $Immm = Im(n)m(n)m(n)$ может быть при желании записана как $Innn = In(m)n(m)n(m)$ или иным образом, вроде $Imnm$, $Inmn$ и т.д. Сразу очевидно, что запись $I2_1 2_1 2_1$ невозможна как нарушающая не просто правило подстрочных индексов, а строгую теорему. Различие между записями $Pmmm$ и $P222$ в том, что в первом случае все три элемента симметрии независимы, во втором же каждая двойка есть произведение двух других, и пото-



Рис. 144. Гранецентрированная федоровская группа $D_2^8 = F222$ (а) и один из ее мнимых корней $D_2^4 = P2_1 2_1 2_1$ (б)

му мы свободно можем сохранить в символе лишь две двойки ($P222 = P22$), а третья должна быть их "продуктом", и мы уже видели на рис. 143, в, что произведением двух пересекающихся 2_1 будет поворотная ось 2. Таким образом, другим допустимым видом записи группы $D_2^8 = I222$ будет $I2_1 2_1 2$, или в развернутом виде $I2_1(2)2_1(2)2(2_1)$.

Как и в случаях, рассмотренных в ромбической голоэдри и гемиморфии [33], все виды пересечения и перекрещивания 2-ных осей, включая характеризующие группу $P2_1 2_1 2_1$, получаются через возведение $P222$ в степень F . На рис. 144, а дано расположение всех пучков (букетов) из флажков в ячейке симморфной ступенной группы $F222 = F2(2_1)2(2_1)2(2_1)$. Пучки (4 пучка, каждый из четырех флажков) распределяются по двум уровням (0 и $1/2$) вдоль каждой оси. На рис. 144, б показаны флажки, сохраняющиеся в корне $P2_1 2_1 2_1$. Так как сейчас

все элементы симметрии мнимые, то какие-либо пучки (букеты) невозможны, и в четырех позициях общего положения мы находим по одному флажку разной ориентации (цвета). При переносе их с сохранением параллельности самим себе в одну общую точку мы получим пучок с тремя поворотными двойками, тот самый, который фигурирует в схеме группы $P222$ или четыре раза повторяется в $F222$ (по два раза в $C222$ и $I222$).

Таким образом, нами рассмотрены 7 федоровских пространственных групп энантиоморфного класса $D_2 = V = 222$, а именно 4 симморфные: $P222$, $C222$, $I222$, $F222$ и

3 асимморфные, все примитивные: $P222_1$, $P2_12_12$ и $P2_12_12_1$. Поскольку последняя не была корнем ни из $C222$, ни из $I222$, то ее можно [33] продуктивно возвысить как в степень C , так и в степень I и получить еще две асимморфные, но центрированные группы: $D_2^5 = C2_12_12_1$ и $D_2^9 = I2_12_12_1$ (рис. 145, а, б).

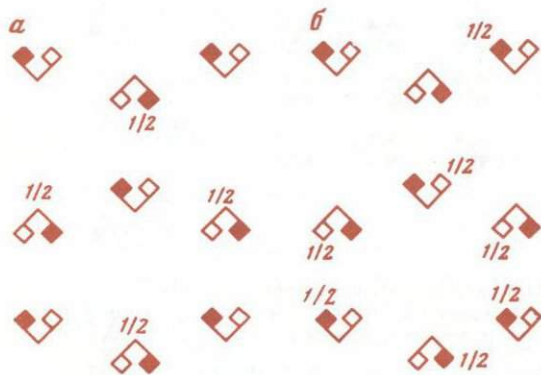


Рис. 145. Степени группы $D_2^4 = P2_12_12_1$
 а - $D_2^5 = C2_12_12_1 = C222_1$; б - $D_2^9 = I2_12_12_1$

В группе $P2_12_12_1$ горизонтальные винтовые оси 2_1 расположены на разных уровнях. Если уровни 0 и $c/2$ представить осям $(2_1)_x$, то оси $(2_1)_y$ окажутся на $c/4$ и $3c/4$. При возведении в степень C горизонтальная косая (по диагонали основания) трансляция заставляет эти два сорта осей 2_1 на своих же уровнях чередоваться с параллельными поворотными 2. В отношении же вертикальных $(2_1)_z$ та же косая трансляция лишь удваивает их число без изменения качества. Таким образом, $C2_12_12_1 = C2_1(2)2_1(2)2_1(2_1)$, и естественно, что в стандарте "Интернациональных таблиц" начало сдвигается в точку на поворотной оси 2_x и обозначение принимает вид $C2(2_1)2(2_1)2_1(2_1) = C222_1$, и снова подстрочная единица напоминает, что в отличие от $C222$ в группе $C222_1$ нет пересечения горизонтальных одноптипных двойных осей.

При возведении группы $P2_1 2_1 2_1$ в степень I получаем асимморфную центрированную группу $D_2^3 = I2_1 2_1 2_1$. В ней косые (по объемной диагонали) трансляции создают 2-ные поворотные оси 2 параллельно каждой 2_1 , т.е. $I2_1 2_1 2_1 = I2_1 (2) 2_1 (2) 2_1 (2)$. Однако этот символ нельзя представить в виде $I222$, поскольку в этой группе двойка в третьих скобках не есть производная (произведение) двоек в первых двух скобках, хотя вполне возможно написание $I222_1$, подобное тому, которое признано стандартным для $C2_1 2_1 2_1 = C222_1$. Хотя это и не отражается в символе, но в официальной схеме группы $I2_1 2_1 2_1$ начало дается не так, как в $C2_1 2_1 2_1 = C222_1$, т.е. с осью x вдоль одной из двух перекрещивающихся осей 2, а (в предвидении кубизации), как и в $P2_1 2_1 2_1$, в равном удалении от всех трех осей 2₁ и всех трех 2 (рис. 146).

Переходим к энантиоморфным классам с более высокой симметрией. Наиболее просто и симметрично получаются группы младшего класса кубической системы — класса тетраэдра $T = 23$. Здесь двойка на первой позиции символизирует одновременно три двойки ($2_x, 2_y, 2_z$) вдоль всех координатных (x, y, z) направлений, и эти три двойки переводятся одна в другую каждой из четырех тройных осей ($3, 3_x, 3_y, 3_z$), отмеченных одной тройкой на второй позиции кубического символа.

Повысить свою симметрию до этого класса, "уравнивая" три 2-ные оси с помощью объединяющей их 3-ной оси, могут, очевидно, лишь группы с одинакового сорта 2-ными осями вдоль трех координатных направлений, т.е. группы $P(I, F)222$ и $P(I)2_1 2_1 2_1$. Соответственно получаются две примитивные группы: симморфная $P23 = T^1$ и асимморфная $P2_1 3 = T^4$, две степенные симморфные: $I23 = T^3$, $F23 = T^2$ и одна степенная асимморфная $I2_1 3 = T^5$.

В трех симморфных группах ($T^1, ^2, ^3$) координатные оси $2_x, 2_y, 2_z$, пересекающиеся в начале, из одной 3-ной оси "3" сделают еще три: $3_x, 3_y, 3_z$, проходящие через то же начало⁴⁴.

Нетрудно найти симметричное расположение 3-ной оси в отношении трех непересекающихся 2-ных винтовых осей.

⁴⁴ 3 — ось третьего порядка, проходящая в октанте с положительными x, y, z (и через октант с тремя отрицательными); 3_x — ось, проходящая через два октанта, в которых знак x отличен от знака двух других координат ($\bar{x} y z, x \bar{y} \bar{z}$) и т.д.

Проще всего обратиться к группе $T^2 = F23$ и, увидев в ней две ближайшие к началу тройки осей 2_1 , выбрать для $T^4 = P2_13$ одну из них, сохранив 3-нюю ось в "бывшем" пересечении 2-ных поворотных осей. Три остальные 3-ние оси уже не могут проходить через начало, ибо тогда они породили бы и три 2-ные поворотные оси ($3 \times 3_x^{-1} = 2$). Как они располагаются, можно быстро решить, разделив элементарный куб на 8 октантов и проведя только что установленную 3-нюю ось через октанты 1 и 1'.

Энантиоморфный класс тетрагонального трапецоэдра $D_4 = 422$. Условием возможности повышения ромбической симметрии некоторой группы до тетрагональной будет одинаковая сортность 2-ных осей (2 и 2_1) в двух координатных направлениях ромбической ячейки, и таким образом, возможна тетрагонализация всех 9 энантиоморфных ромбических групп, но ввиду тождественности в тетрагональной сингонии решеток P и C и соответственно I и F достаточно тетрагонализировать группы P и I . Принятая за вертикальную ось 2 может повыситься лишь до 4 или 4_2 , поскольку $4^2 = 2 = 4_2^2$. Вертикальная ось 2_1 повышается лишь до 4-ной винтовой оси: правой 4_1 или левой $4_{-1} = 4_3(4_{+1}^2 = 2_1)$. Итак, из ромбической $P222$ получаем две тетрагональные $P42$ и $P4_22$, точно так же из $P2_12_12$ — $P42_1$ и $P4_22_1$, из $P222_1$ — $P4_12$ и $P4_{-1}2$, из $P2_12_12_1$ — $P4_12_1$ и $P4_{-1}2_1$.

Из двух ромбических I -групп — $I222$ и $I2_12_12_1$ — рождается лишь по одной тетрагональной группе — $I42 = I4(4_2)2(2_1)$, $I4_12 = I4_1(4_{-1})2(2_1)$, поскольку в центрированных группах за счет косої трансляции чередуются 4 и $4_2 (= 4 \times t_\wedge)$, также 4_1 и $4_{-1} (= 4_1 \times t_\wedge)$. Всего, таким образом, получилось $4 \times 2 + 2 \times 1 = 10$ тетрагональных энантиоморфных групп ($D_4^1 - D_4^{10}$).

В символах тетрагональных групп превращающаяся в четверку двойка с третьей позиции ромбического символа переносится на первую позицию. Что касается двух других (качественно одинаковых) координатных двоек, то они в тетрагональном символе сливаются в единственную координатную (x, y) двойку, которой отводится вторая позиция в символе. Написанные 10 формул были официальными до 1952 г. С тех пор предпочитают в тетрагональном символе ставить три цифры; третья двойка обозначает ту пару диагональных 2-ных осей, которые возникают по элементарной теореме геометрической

кристаллографии: $4 \times 2_{x,y} = 2_d d'$. Поскольку координатная трансляция в отношении третьей оси 2 будет косой, диагональные двойки всегда чередуются: поворотная с винтовой и наоборот; отмечается только первая, вторая же иногда фигурирует в скобках. Таким образом, $P4_2 = P4_2 2 = P4_2 2(2_1)$, $P4_2 2 = P4_2 2(2_1)$.

В симморфных группах $P4_2 2$ и $I4_2 2$ диагональные поворотные оси 2 , очевидно, проходят через начало, параллельные им диагональные 2_1 пересекают стороны ячейки пополам, а диагонали — в точках $1/4$ и $3/4$. В группе $P4_2 2 2$ диагональные поворотные оси 2 "соскальзывают" вдоль

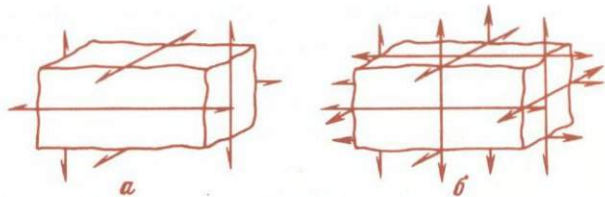


Рис. 146. Расположение осей в группах

$a - D_2^4 = P2_1 2_1 2_1$; $b - D_2^4 = I2_1 2_1 2_1 = I2_1(2_1) 2_1(2_1) 2_1(2_1)$

оси 4_2 от начала до $c/4$ и $3c/4$, как в том легко убедиться, помня, что $4_2 = 4 \times \frac{c}{2}$, а $4_2 \times 2_x = 4 \times \frac{c}{2} \times 2_x = 4 \times 2_x \times \frac{c}{2} = 2_d \times \frac{c}{2} = 2'_d$, где штрих означает соскальзывание оси 2 на $1/4 c$.

Аналогично решается вопрос в группе $P4_2 2(2_1)$. Здесь 4 проходит через начало, от которого оси $(2_1)_x$ и $(2_1)_y$ отстоят вдоль осей x и y на $1/4 b$ и $1/4 a$. Помним, что $(2_1) = 2 \times t_\Lambda$, и тогда $4 \times (2_1) = 4 \times 2_x \times t_\Lambda = 2_d \times t_\Lambda$. Косая диагональная трансляция может сработать и вдоль одной диагонали и вдоль другой. В одну ось 2_d она вливается, и тогда мы получаем проходящую через начало винтовую ось $(2_1)_d$. К другой оси 2_d косая трансляция перпендикулярна и сдвигает ее на $1/4 d$, оставляя поворотной. Оси 4_2 , 4_1 и 4_{-1} соответственно поднимают производные диагональные оси на $c/4$, $-c/4$, $c/8$, $-c/8$.

При кубизации тетрагональных групп класса $4_2 2$ и доведения их симметрии до кубического гироэдрического класса $4_3 2$ дело сводится к превращению в четверки

двоек на второй позиции тетрагонального символа, следовательно, эти двойки должны быть качественно одинаковы с четверками на первой позиции, т.е. если на второй позиции поворотные 2, то на первой должны стоять 4 или 4_2 , винтовым 2_1 на второй позиции должны соответствовать 4_1 и 4_{-1} на первой. Если в тетрагональном символе осям z и (x, y) отводились разные позиции, то в кубическом все координатные направления объединяются одной первой позицией, вторая отводится под 3-ние оси, третья остается за диагональными двойными. Таким образом, из тетрагональной $P422$ мы получаем кубическую $P432$ и из $P4_2 22$ — $P4_2 32$. Точно так же из $P4_1 2_1 2$ — $P4_1 32$ и из $P4_3 2_1 2$ — $P4_3 32$, т.е. всего 4 примитивные кубические группы. Тетрагональные группы $P42_1 2$, $P4_2 2_1 2$, $P4_1 22$ и $P4_{-1} 22$ не кубизируются.

В кубических группах, однако, восстанавливается различие между решетками I и F , и, таким образом, из каждой непримитивной тетрагональной мы получаем по две кубические: симморфные — $I432 = I4(4_2)32$ и $F432 = F4(4_2)32$ и асимморфные — $I4_1 32 = I4_1(4_{-1})32$, $F4_1 32 = F4_1(4_{-1})32$.

Нами "выведены" $3 + 9 + 5 + 10 + 8 = 35$ энантиоморфных групп. К ним добавляются группы класса $C_4 = 4$, в отношении которых можно ограничиться достаточно очевидным перечислением: $P4$, $P4_2$, $P4_1$, $P4_{-1}$ (4_3) и объединяющие первую пару степенная $I4 = I4(4_2)$ и вторую пару $I4_1 = I4_1(4_{-1} = 4_3)$. Сама собой разумеющаяся группа в разбираемой совокупности $C_1^1 = P1$.

Еще 23 группы принадлежат двум подсингониям гексагональной сингонии, подробный вывод которых должен стать предметом особой статьи. Степенная решетка (дважды центрированная гексагональная R) воздействует лишь на 5 классов ромбоэдрической подсингонии при общем числе гексагональных классов 12. Суущественно, что сама примитивная гексагональная решетка P имеет черты степенной ("самостепенной"), как и тетрагональная P , что, в частности, выражается в обязательном чередовании во всех D -группах гексагональной системы горизонтальных осей — поворотной 2 и винтовой 2_1 . Еще более важно, что все оси 6 — поворотные и винтовые — представляют произведение не теряющих при этом никаких индивидуальных свойств осей 2 (2_1) и 3 ($3_1, 3_{-1} = 3_2$). Таким образом, приходим к инвентарному списку.

Ромбоэдрические:

Класс $C_3 = 3$: $P3, P3_1, P3_{-1} = P3_2$ и $R3 = R3(3_1, 3_{-1})$.

Класс $D_3 = 32$: $P321, P3_1 21, P3_{-1} 21, P312, P3_1 12, P3_{-1} 12^{4,5}$ и $R32 = R3(3_1, 3_{-1}) 2$.

Гексагональные:

Класс $C_6 = 6$: $P6, P6_1, P6_{-1} = P6_5, P6_2, P6_{-2} = P6_4, P6_3$.

Класс $D_6 = 622$: $P622, P6_1 22, P6_{-1} 22 = P6_5 22, P6_2 22, P6_{-2} 22 = P6_4 22, P6_3 22$.

Итого $4 + 7 + 6 + 6 = 23$ гексагональные энантиоморфные группы.

Всего же мы перечислили 65 энантиоморфных групп, нередко именуемых группами Зонке, которые в свое время легли в основание полного вывода 230 пространственных групп Федорова—Шёнфлиса.

О ПУТЯХ К СОЗДАНИЮ ПОЛНОЦЕННОГО СОВЕТСКОГО КУРСА КРИСТАЛЛОГРАФИИ [30]

На русском языке существует достаточно большое число учебников и курсов кристаллографии, и, кроме того, разделы кристаллографии имеются в нескольких курсах рентгеноструктурного анализа, появившихся за последние годы. К сожалению, авторы этих трудов обычно издают свои книги в сугубо индивидуальном порядке, по-видимому, без всякой попытки привлечь к своим произведениям еще до выхода их в свет внимание товарищей по науке для устранения тех недостатков, которые обычно не видны авторам. Как результат, большинство кристаллографических книг содержат ляпсусы, иногда недопустимые. Приводим ряд соответствующих выдержек, не называя авторов и ограничиваясь изданиями, появившимися после 1950 г.

”Для того чтобы вывести все возможные для решетки точечные группы, необходимо проанализировать возможности сочетания элементов симметрии. Уже сразу очевидно, что число таких возможностей ограничено; ясно, например, что ось 3 не может лежать в плоскости симмет-

^{4,5} О значении перестановки цифр в символах $P321$ и $P312$ и т.д. см. [1].

рии (т.е. пересекаться под углом 90° с инверсионной осью $\bar{2}$)”.

В выводе теоремы о четырех индексах в гексагональной системе находим

$$\frac{1}{p_2} + \frac{1}{p_1} = \frac{1}{p_3},$$

$$p_2 + p_1 = p_3 \text{ или } p_1 + p_2 - p_3 = 0.$$

В чем дело, очевидно: вместо $1/p$ должно быть написано h и т.д. Но тем не менее эта ошибка продолжается на трех строках, и, кроме того, имеется сноски, где говорится, что ”приведенная форма доказательства дана Н.В.Беловым”.

”Графически винтовые оси 2-го порядка отмечают двумя сходными зеркально-симметричными знаками для правой оси (считая по часовой стрелке) и для левой. Знак правой оси показан на рис. 50”.

Легко видеть, что сказанное до некоторой степени равносильно утверждению о невозможности зеркальной плоскости, перпендикулярной (винтовой) оси 2_1 . Этим предубеждением болыны многие. В частности, аспирантке автора этих строк пришлось затратить время, чтобы убедить (неофициального) оппонента в том, что найденная ею структура характеризуется группой $P2_1/m$ и что таковая действительно существует.

В той же книге мы нашли утверждение, что расположение атомов в плоскости 002 отлично от их расположения в 001 и т.д.: ”они неодинаково усеяны атомами”.

В следующей порочной цитате до некоторой степени виновником чувствует себя автор этих строк. В своем кратком руководстве по 230 группам я иллюстрировал размножение трансляциями 4-ных осей на укладке из квадратных паркетин, каждая из которых характеризуется 4-ной осью в своем центре. В результате размножения такой паркетин трансляциями, т.е. просто укладки их в единый паркет, на стыке каждых четырех паркетин возникает ”производная” 4-ная ось, очевидно не идентичная (трансляционно) исходным и как будто бы качественно от них отличная. Это качественное различие исчезает, если мы, как то обычно в каменных полах, место стыка белых плит обозначим ”цветным” квадратиком. Но так как этот добавочный квадратик может быть произвольно

большим, то, очевидно, качественного различия между 4-ными осями двух сортов нет, и остается указанное трансляционное — кристаллографическое. Поскольку эта оговорка не была сделана, то есть вероятность, что кое-кто из читателей создал себе представление о "настоящих" 4-ных осях (паркетини) и ненастоящих — нефизических (стыки), поскольку в другом месте мы читаем: "Кроме плоскостей симметрии, вблизи которых локализованы частицы или их комплексы, в решетке неизбежно появляются дополнительные плоскости симметрии, делящие пополам расстояния между первыми плоскостями". Это иллюстрируется и картинкой с только что описанной "локализацией атомов" лишь у одного сорта — настоящих — плоскостей.

Перечисленные ошибки часто объясняются тем, что автор не успел продумать вопрос, иногда просто горячностью. Далее описываемые промахи, наоборот, следует объяснить излишней неверно направленной вдумчивостью авторов.

Так, мы находим рассуждение, что при дифракционной (рентгеновской) группе $2/m P-/a$, объединяющей две федоровские: Pa и $P2/a$, различие между последними в простейшем случае определяется числом одинаковых атомов в ячейке: если их два, то группа Pa , если их четыре, то $P2/a$. Это не так. Если в ячейке два (одинаковых) атома, то такая ячейка может обладать центром симметрии и симметрия будет $P2/a$.

Оба эти случая иллюстрируют в микрокристаллографии то, что хорошо известно макрокристаллографам. Так, для классов 3, 4, 6 (без плоскостей симметрии) общими простыми формами являются соответственные 3-, 4-, 6-гональные пирамиды, которые сами по себе обладают симметриями $3m$, $4mm$, $6mm$ (с плоскостями симметрии), и требуется в ограничении фигуры не менее двух таких пирамид (свернутых одна относительно другой на случайный угол), чтобы точно установить более низкую симметрию (не прибегая к фигурам травления или иным приемам).

Аналогично этому четыре и только четыре точки в ячейке с единственной 4-ной осью тем не менее будут иметь симметрию $4/m$, аналогично шесть точек в ячейке с 6-ной осью будут иметь симметрию $6/m$, а три точки в группе с одной 3-ной осью покажут нам симметрию $3/m$, т.е. будут

обладать симметрией, излюбленной у современных кристаллографов 6-ной инверсионной оси ($\bar{6} = 3/m$).

Все эти простые истины уже давно собраны (К.Германом) в таблицах "Gitterkomplexe", составлявших существенную часть описаний федоровских групп в 1-м издании "Интернациональных таблиц", но опущенных во 2-м издании на основании поразительного заявления Бёргера, что вряд ли какой-либо здравомыслящий человек поймет значение и смысл "Gitterkomplex". К сожалению, к этому столь же безапелляционно присоединился и нынешний "хозяин" Таблиц К.Лонсдейл [70].

Что может быть проще распределения 32 классов симметрии по кристаллическим системам, если следовать принципу особых направлений, бросающихся в глаза из внешней симметрии, устанавливаемой непосредственно — визуально или из оптической или лауэвской гониометрии?

Мы находим, однако, такой рецепт: надо в микроструктуре найти "острова", т.е. точки с симметрией $\bar{1}$, $2/m$, mmm , $4/mmm$, $6/mmm$, и из них проводить соответственные оси и получать системы! А если таких точек нет? Ведь дальше у того же автора мы сможем увидеть, что подобные острова существуют только в 73 (симморфных) федоровских группах, что в группе $P2_12_12_1$ вообще никаких островов нет, и тем не менее она однозначно описывается в ромбической системе. Группы $P6_1$, $P4_1$ и т.д. (также без всяких островов) беспрепятственно описываются в гексагональной, тетрагональной и так далее системах. Подобные — на нескольких страницах — трактовки кажутся излишним акробатическим трюком, который был бы незамедлительно указан автору любым собратом по науке.

Для иллюстрации операции инверсии приводится рисунок, на котором связанные симметрией фигуры сами обладают плоскостью симметрии, и потому отчетливо выступает связывающая их ось 2-го порядка, но отнюдь не центр симметрии.

Следует указать на крайнюю нежелательность в описаниях 10 плоских точечных групп и 17 федоровских таких выражений, как "ось симметрии" и "плоскость симметрии". В плоскости (кристаллографической) существуют лишь точки симметрии 2, 3, 4, 6-го порядков и линии сим-

метрии (зеркальные и скольжения)⁴⁶. Первые возникают как из "трехмерных осей", перпендикулярных к выбранной плоскости, так и из центров симметрии, в ней лежащих, тогда как вторые порождаются плоскостями симметрии, перпендикулярными (в пространстве) к нашей плоскости и, кроме того, лежащими в ней осями симметрии четного порядка. За рубежом точка симметрии в плоских группах иногда именуется ротором (n -го порядка). Не разобравшиеся переводчики и редактор дали в русском переводе вместо точки симметрии n -го порядка n -кратное вращение. Впрочем, смещение терминов "операции симметрии" и "элемент симметрии" очень часты; приведем несколько наиболее одиозных определений. "Инверсионную ось третьего порядка можно рассматривать как совокупность двух операций $3 + \bar{1}$ ". "Ось $\bar{6}$ можно рассматривать как совокупность двух операций: оси третьего порядка и зеркального отражения $\bar{6} = 3 + m$ ".

В качестве приема "генерирования" точечных групп указывается такой: «В группе $D_2 = V = 222$ две оси 2 можно заменить на оси $\bar{2}$. Эта группа с двумя взаимно перпендикулярными плоскостями симметрии, пересекающимися "через ось 2", обозначается $C_{2v} = 2m = mm$ ». Все верно, если не считать взятого мной в кавычки выражения. Но далее стоит: группа mmm получается "заменой в группе D_2 одной оси 2 на $\bar{2}$ ". Автор противоречит основному положению элементарной кристаллографии, что две взаимно перпендикулярные оси 2 уже определяют третью 2 и результирующая ось не может быть $\bar{2}$.

Об обозначениях элементов симметрии. Уже давно в "Международных обозначениях" принято оси обозначать просто соответствующими цифрами. К этому же принципу присоединился в своей системе А.В.Шубников, но только пишет соответственные цифры курсивом. К сожалению, до сих пор в классической "минералого-химической" кристаллографии фигурирует обозначение L_n , а "ленинградская школа" пишет g_n . Хуже, однако, что некоторые авторы придумали еще обозначение для осей C_n как якобы шёнфлисовское. Но C_n в книге Шёнфлиса, большого

⁴⁶ Соответственно чему и группы с линиями (бывшими плоскостями симметрии) следует обозначать не C_{nv} , но C_{nl} .

мастера в теории математических групп, не ось n -го порядка, а группа операций, включающая повороты только вокруг одной оси, и точно так же S_n у Шёнфлиса не зеркальная ось n -го порядка, а совокупность операций зеркальной оси n -го порядка, могущей включать поворотную ось. Так $C_4 = (1, 4, 2, 4^{-1})$, $S_6 = C_{3i} = (1, \bar{6}, 3, \bar{2}, 3^{-1}, \bar{6}^{-1})$ и т.д. Но D_2 это отнюдь не $3C_2$ и T не есть $3C_2 4C_3$ и т.д. Может быть, это различие и покажется тонким, но, конечно, недопустимы целых три рода обозначений L_3, g_3, C_3 вместо одного простого 3 . С удивлением мы увидели в одном из учебников обозначение винтовых осей через ту же букву L , но с точкой вверху: \dot{L}_1^1, \dot{L}_2^1 и т.д. Правые и левые винтовые оси различаются стоящими спереди знаками $+$ и $-$. Что обозначает винтовая ось первого порядка (\dot{L}_1^1), мы не можем понять. Вероятно, просто транслацию.

Замечательно, что старые обозначения все более усложняются; так, вместо простого шёнфлисовского O_h , интернационального $m\bar{3}m$ и шубниковского $\bar{6}/4$ мы всюду у одного автора найдем $C3L_4 4L_3 6L_2 9P$, но как только он тут же переходит к федоровским группам, он использует наименее выразительные шёнфлисовские O_h^1, O_h^2, O_h^3 и т.д. до O_h^{10} , разобраться в коих без справочника нет возможности.

Вряд ли иначе как неоправданной длиной можно объяснить такое (вдобавок неверное) место, как: "Очевидно, что отражение пространства в плоскости при неизменной системе координат эквивалентно изменению направления одной оси на обратное при неподвижном, неизменном пространстве". Обращаем внимание на внутренние противоречия этой фразы, помимо несоответствия ее случаям, когда отражающая плоскость не перпендикулярна оси координат.

"При наличии единственной оси она считается вертикальной, при наличии нескольких осей вертикальной считается ось высшего порядка". А класс $T = 23$? Не говоря о том, что всюду далее автор следует устаревшей, но все еще живущей минералогической традиции "единственную" ось в моноклинной системе ставить горизонтально! Столь же безответственно утверждение об интернациональных символах. "Если плоскость параллельна оси или другой плоскости, их символы пишутся рядом". И тут же даются примеры: $4mm$ и mm , в первом из которых указанные

в символе две плоскости составляют угол 45° , а во втором — 90° .

Отметим еще некоторые несуразности в изданиях последних лет: "Плоскости (110) ... называются плоскостями ромбического додекаэдра — правильного двенадцатигранника". "В случае D_6 оси 2 образуют между собой углы 60° , в случае D_3 — 120° , в случае D_4 — 45° и в случае D_2 — 90° ". Половина фразы верна и половина неверна.

Вряд ли нужна столь эмфатическая тавтология об осях симметрии 1-го порядка, "которыми обладает любое образование в трехмерном пространстве", или формула $C = \infty L_2^1$, заключающая абзац о том, что центр симметрии эквивалентен бесчисленному множеству зеркально-поворотных осей 2-го порядка.

Еще один пример тавтологии: "Любая прямая является осью симметрии 1-го порядка. Наличие в теле только таких элементов симметрии говорит об отсутствии симметрии".

Автор этих строк затратил много труда на выяснение в минералогии и химии значения принципа плотнейшей упаковки (анионов). Хорошо известному разделению основных минералов в породах на меланократовые и лейкократовые отвечает ярко выраженный в первых принцип плотнейшей упаковки анионов и отсутствие его в (характеризующихся малым удельным весом) лейкократовых минералах. Близко связаны с последними природные и многочисленные промышленные стекла. К удивлению, у одного из крупнейших наших исследователей-стекольщиков в обзоре 1957 г. мы читаем: "Кристаллохимически структура силикатов может быть представлена как более или менее плотная упаковка сравнительно больших атомов кислорода, тетраэдрические полости которой частично заполнены атомами Si, Ti, P, B и отчасти Al, а октаэдрические — атомами Na, K, Mg, Fe, Mn и др."

В заключение мне хотелось бы еще раз обратиться к другим авторам с призывом не гнушаться принципом хотя бы частичной кооперации. Мне приятно констатировать, что если в одном издании 1957 г. число рентгеновских групп по-прежнему дается равным 120, то в другом — благодаря консультации — уже стоит правильное число 122, т.е. отмечена работа М.А.Порай-Кошица, который результаты тщательной проверки спрятал под скромными номерами: 816 и 826.

Автору удалось также своим вмешательством устранить такое вопиющее для минералогии, но малозаметное для физики замечание, что для пирита характерна симметрия тетраэдра, и т.д. Автору приятно также вспомнить, что при первом частичном воспроизведении диаграмм федоровских групп в советском учебнике автором последнего были подобраны как раз те примеры, где имелись в классических "Интернациональных таблицах" грубые ошибки. Своевременная консультация позволила их все устранить и сделать русское воспроизведение диаграмм лучше подлинника. Автору также не хотелось бы делать исключением из перечисленного списка и его собственные произведения. Если в "Структуре ионных кристаллов" [28] несомненно много наивных мест, хотя — в результате многих корректур — почти нет опечаток, то последними, к сожалению, полна структурная кристаллография, и не автору судить, только ли это опечатки.

Автор остановился на промахах, имеющих в русских учебниках, как наиболее ему известных и искренно его огорчающих уже с точки зрения преподавания. Но такими промахами также полна и зарубежная литература. Несомненно, книга Липсона и Кокрена [36] одна из лучших в области рентгеноструктурного анализа, и я с удовольствием был редактором ее русского перевода. Но вторая глава этой книги, посвященная учению о симметрии, полна по меньшей мере наивностей, которые были отмечены в рецензии на эту книгу в "Новых книгах за рубежом", а также в многочисленных примечаниях к переводу. Впрочем, те же замечания относятся также к вышедшему под моей редакцией переводу книги К.Лонсдейл "Кристаллы и рентгеновы лучи" [12].

Теорема пустоты (примитивности) основного параллелепипеда кристаллической решетки [10]

Предложено простое доказательство невозможности добавочного (не охваченного вершинами решетки) узла на ребрах или на гранях основного параллелепипеда кристаллической решетки: для этого использованы элементарные теоремы о периметрах выпуклой объемлющей и объемлемой ломаных, а также теорема о меньшем размере полудиагонали параллелограмма по сравнению с одной из сторон. Ранее теорема была доказана (на многих страницах) Зеебером, а затем Дирихле, применившим впервые метод, который впоследствии стал известен у математиков как метод областей Вороного, требующий обязательных вычислений.

О номенклатуре решеток Браве [38]

14 решеток Браве лежат в основе как 230 федоровских (пространственных) групп симметрии, так и 1651 шубниковской группы (анти)симметрии. Только в их рамках возможно изложение кристаллических структур. Тем не менее существующие обозначения решеток Браве не вполне удовлетворительны. Общепринятые буквы $P, I, F, C(A, B), R$ констатируют лишь примитивность либо ту или иную центрировку решетки, но не учитывают сингонии. Международным кристаллографическим союзом создана номенклатурная комиссия, одна из задач которой — рационализация обозначений решеток Браве. Рассмотрен ряд вариантов, предложенных комиссией, и высказано пожелание советским кристаллографам дать отзывы и свои варианты обозначений.

О федоровских формулах (уравнениях) размножения точек в пространственных группах симметрии [39]

Отмечено, что, используя великое детище Федорова — пространственные группы симметрии и особенно созданные Федоровым графики этих групп, западные ученые долгое время не упоминали имени Федорова. Оно нашло свое место лишь во втором издании "Интернациональных таблиц" [69] (по настоянию Н.В. Белова). Подчеркнуто, что никакой федоровской теории кристаллических структур, о которой упоминалось в отечественной литературе и которая могла бы быть доказана или, наоборот, опровергнута, нет. Единственное допущение — "теория" — это представление о кристаллическом дисконтинууме. Совместно с эмпирическим фактом существования симметрических кристаллов оно порождает 230 пространственных групп симметрии, которые строго математически были выведены Федоровым, а за рубежом — почти одновременно — Шёнфлисом, вполне лояльно признавшим приоритет Федорова. Великим достижением Федорова является построение правильных систем точек; им были даны исключительно компактные и изящные формулы обобщенного характера, из которых следуют современные развернутые формулы для координат всех эквивалентных точек. Даны подробные примеры в рамках групп ромбической голоэдри.

Специальные положения в федоровских группах [40]

Псевдосимметрия (повышение симметрии системы эквивалентных точек по сравнению с симметрией самой группы) может возникать вследствие случайного расположения точек, специального положения их относительно элементов симметрии федоровской группы или комбинации этих причин. Наряду с этим к псевдосимметрии могут приводить специальные значения параметров элементарной ячейки кристалла. Проанализировано возникновение псевдосимметрии вследствие специального положения исходной точки относительно элементов симметрии федоровской группы. Нахождение псевдосимметричных позиций осуществляется введением группы нормализатора, который представляет собой группу движений, переводящих в себя элементы симметрии федоровской группы.

Специальные положения в федоровской группе совпадают с частными положениями в группе ее нормализатора и наоборот. Для построения группы нормализатора приведена соответствующая теорема. В качестве примера определены специальные положения в группе $Pmc2_1$.

Псевдотрансляционные позиции в федоровских группах низших сингоний [41]

Случайное расположение атомов структуры вдоль рациональных направлений кристаллического пространства, а также расположение их в специальных положениях в элементарной ячейке могут приводить к появлению дополнительной трансляционной симметрии; в результате часть атомов объединяется в мотив с симметрией более высокой, чем симметрия всей структуры. Априорное нахождение таких псевдотрансляционных позиций полезно для предсказания возможных сверхструктур в каждой федоровской группе. Дан вывод псевдотрансляционных позиций для всех трехмерных федоровских групп триклинной и моноклинной сингоний.

Дополнение к инвентарю элементов симметрии в дисконтинууме [37]

Показано, что привычный список элементов симметрии, используемых при описании пространственных групп, не полон. Не учитываются, например, плоскости, которые сразу выполняют две функции. Так, плоскость m одновременно "работает" и как плоскость n ($m \equiv n$), если она параллельна центрированному сечению ячейки; двойной функцией обладают и плоскости с независимым скольжением вдоль двух направлений: $a \equiv b$, $a \equiv c$ или $b \equiv c$. Оказалось также, что, помимо клиноплоскостей n и d , существует семейство клиноплоскостей, которые проходят параллельно центрированным сечениям ячейки и поэтому имеют "укороченную" компоненту скольжения в пространственных группах с R -решеткой. Эти клиноплоскости совпадают с обычными плоскостями $m(b)$ и $c(n)$, имеют две компоненты скольжения, равные $1/3$ длинной диагонали горизонтального сечения ячейки и $1/3$ трансляции вдоль c и обозначены буквой r . Они подробно проанализи-

рованы и дано их графическое изображение. Отсутствие плоскостей r в перечнях элементов симметрии дисконтинуума может объясняться тем, что они не могут существовать без породивших и заменяющих их элементов симметрии и поэтому остаются незамеченными. Но пренебрегать ими не следует. Ведь общепризнаны, например, оси $\bar{3}$ и $\bar{6}$, хотя известно, что они обязательно сопровождаются (и заменяются) более простыми элементами симметрии — осями 3 с центром инверсии и соответственно плоскостью m .

Алмазные плоскости симметричности и их изображение [42]

Пространственные группы симметрии, которые принято обозначать как "алмазные" (по структуре алмаза, кристаллизующегося в одной из таких групп симметрии), — наиболее сложные и трудные из 230 групп, причинившие много огорчений обоим создателям теории пространственных групп, Федорову и Шёнфлису. Для всех этих групп характерны "алмазные" плоскости симметрии d , т.е. плоскости со скольжением, равным $1/4$ диагонали элементарного прямоугольника. В отличие от обычных клиноплоскостей алмазные плоскости не четырехсторонние, а двусторонние. Предложен способ изображения плоскостей d с помощью телесных конусов, позволяющих подчеркнуть двусторонность скольжения, возможность скольжения вдоль двух направлений только одной диагонали.

Пространственные группы кубической симметрии [29]

Для наглядного вывода и модельного изображения всех 36 кубических пространственных групп симметрии использованы пять кубов с различной симметрией, которыми А.В. Шубников иллюстрировал основные кристаллографические понятия. Представленные модели являются иллюстрациями к федоровским "правильным системам фигур" и чрезвычайно наглядно описывают взаимную симметрию материальных частиц в структурах, связь между различными структурными типами. Все пространственные группы кубической симметрии рассмотрены в генетической взаимосвязи.

О методах изображения кубических пространственных групп [43]

Во втором издании первого тома "Интернациональных таблиц" ([69], англ. 1952 г.) оказались опущенными графические изображения всех кубических пространственных групп симметрии, поскольку редакторы сочли неудачным многоступенчатый метод изображения, принятый в первом издании ([69], нем. 1935 г.). Это опущение вызвало возражения со стороны многих кристаллографов. Редакция [69] согласилась с возражениями и пообещала выпустить диаграммы кубических групп в виде специального приложения к [69]. Спустя 4 года председатель редакционной комиссии проф. К. Лонсдейл прислала акад. Н.В. Белову образец диаграммы для одной из наиболее сложных кубических голоэдрических групп $O_h^8 = Fd\bar{3}c$ с просьбой высказаться по поводу вновь предложенного метода изображения и дать собственные варианты. В качестве ответа рассмотрена присланная диаграмма с подробными критическими замечаниями и предложен иной вариант графического изображения группы $Fd\bar{3}c$.

Атлас пространственных групп кубической системы [44]

Атлас является прекрасным дополнением ко второму изданию "Интернациональных таблиц" ([69], англ. 1952 г.), в которых вообще не нашло место графическое изображение кубических пространственных групп симметрии. В атласе удалось избежать неудобной в работе многоступенчатости графиков первого издания "Интернациональных таблиц" ([69], нем. 1935 г.) и всех недостатков последующих проектов изображения. В графиках почти без изменений сохранены привычные условные обозначения элементов симметрии (в основном обозначения Е.С. Федорова), а маловыразительные или неудобные заменены на информативные и естественно воспринимаемые. Графики групп получились привычными, хорошо читаемыми и удобными в работе.

О группе 48-гранника [45]

Наиболее полным выразителем какой-либо группы является ее квадрат Кейли. Квадрат Кейли для точечной группы $m\bar{3}m (O_h)$ с 48 операциями очень громоздок, а

заполнение некоторых из его 48^2 клеток при умножении операций может вызвать затруднения. Предложен оригинальный прием, который позволяет легко обойти все затруднения.

О группах тетартоэдра ($T = 23$) и гироэдра ($O = 432$) [46]

Предложен достаточно простой и наглядный метод определения произведения двух операций симметрии при построении квадрата Кейли для кубических групп $23 (T)$ и $432 (O)$, по аналогии с ранее опубликованным приемом для группы $m\bar{3}m (O_h)$ [44].

Квадраты Кейли для кубических групп [47]

Приведены квадраты Кейли для кубических точечных групп $432 (O)$ и $m\bar{3} (T_h)$. Квадрат для группы $m\bar{3}$ построен так, что позволяет выделить квадраты Кейли для подгрупп группы $m\bar{3}$: $23 (T)$, $mmm (D_{2h})$, $222 (D_2)$ и $mm2 (C_{2v})$. Даны простые способы получения квадратов Кейли для остальных кубических групп: $\bar{4}3m (T_d)$ и $m\bar{3}m (O_h)$. На примерах показано преимущество инверсионных осей перед зеркальными при построении квадратов Кейли.

О федоровских гепта- и гексапараллелоэдрах [48]

Рассмотрены геометрические и кристаллографические свойства двух федоровских параллелоэдров — кубооктаэдра и ромбододекаэдра — и их использование в кристаллохимии многих соединений. Проанализирована кристалломорфологическая роль граней ромбододекаэдра. Наглядно показана взаимосвязь рассматриваемых параллелоэдров с особенностями кубических упаковок — плотнейшей (гранецентрированной) и объемноцентрированной. Подчеркнута роль федоровских кубооктаэдров в формировании каркасных структур природных и синтетических кубических цеолитов и продемонстрированы различные способы сочленения в конкретных цеолитах структурных единиц, определяющие их свойства молекулярных сит. Показано, как с помощью укладки надлежащим образом покрашенных октаэдров можно наглядно продемонстрировать взаимное расположение непересекающихся тройных осей в некоторых кубических федоровских группах.

Изоэдры и изогоны [49]

Геометрические формы, в которые объединяются с помощью одних и тех же элементов симметрии гомологичные грани, представляют собой изоэдры; те же элементы симметрии объединяют гомологичные точки в n -вершинники — изогоны. У двуполярных изоструктур должно быть одинаковое число ребер: по 12 у куба и по 24 у ромбододекаэдра и кубооктаэдра. Из любого изогона можно получить изоэдр, построив в каждой вершине изогона плоскость — грань, нормальную к радиусу-вектору точки, и наоборот, n -гранный изоэдр оказывается полярным к изогону с той же симметрией. Так, изоэдру кубу соответствует изогон октаэдр, изоэдру октаэдру — изогон куб. Менее известно, что изоэдру ромбододекаэдру соответствует изогон архимедов кубооктаэдр. Подробно проанализированы изоэдры и соответствующие им изогоны для всех пяти кубических классов симметрии. Аналогичные построения выполнены для некоторых других простых форм.

Кристаллографические приемы решения геометрических задач [50]

Единственным задачиком, в котором довольно широко использован кристаллографический материал по простым формам, двойникам, параллелоэдрам и по плотнейшим шаровым упаковкам, является "Задачник по геометрии" Б.Н. Делоне и О. Житомирского [51]. Для расширения круга задач предложены 19 новых, в которых чисто геометрически решены важные кристаллографические вопросы или, наоборот, в ходе решения геометрических задач использованы кристаллографические приемы как наиболее удобные.

О курсе геометрической кристаллографии для физиков [52]

Кристаллография лежит посредине треугольника физика — химия — минералогия. В силу исторических причин она сначала была ближе всего к минералогической вершине, позже сместилась к физической, что нашло свое внешнее выражение в переходе Института кристаллографии в

Физико-математическое отделение АН СССР, внутреннее же — в заполнении большинства лабораторий института молодыми физиками. Соответственно этому в вузах курс кристаллографии сдвинулся (или параллелен) с геологических факультетов на физико-математические, где его, конечно, нельзя читать так, как он читался геологам. В связи с этим предложены рекомендации, касающиеся многих конкретных особенностей преподавания кристаллографии на физико-математических факультетах университетов.

О некоторых общих проблемах геометрической кристаллографии [53]

В связи с открытием VII Международного Кристаллографического конгресса в Москве (1966 г.) рассмотрены этапы развития кристаллографии, ее место и методы с позиций историко-философского анализа. В начале второй четверти XX в. в кристаллографии начался переворот — она стала быстро превращаться в действенное орудие научного и технического прогресса. Если до этого кристаллография была наукой чисто созерцательной — "аполлоновской", изучение объектов сводилось к описанию идеальных форм и весь кристаллографический анализ в рамках "аполлоновского" любования красотами природы был чисто статическим, то в современную кристаллографию внедрились "фаустовские" концепции; в симметрию вошло движение — трансляционные компоненты, которые связывают отдельные атомы структуры в единую систему, простирающуюся от одной головки кристалла до противоположной, — кристаллография стала динамической. В рамках такой "фаустизации" рассмотрены "состояние решетки", структурные дефекты, дислокации в реальном кристалле, определяющие ряд практически важных физических свойств, причины усложнения простых форм в процессе роста кристалла и, как следствие этого, динамические представления о простых формах кристаллических индивидуумов.

ЛИТЕРАТУРА*

1. Белов Н.В. Структурная кристаллография. М.: Изд-во АН СССР, 1951. 88 с.
2. Делоне Б.Н., Падунов Н.Н., Александров А.Д. Математические основы структурного анализа кристаллов. Л.; М.: Гостехнтеоретиздат, 1934. 328 с.
3. Делоне Б.Н., Долбиллин Н.П., Штогрин М.И., Галиулин Р.В. Локальный критерий правильности системы точек. — Докл. АН СССР, 1976, т. 227, № 1, с. 19—21.
4. Делоне Б.Н. Геометрия положительных квадратичных форм. — Успехи мат. наук, 1938, вып. 4, с. 102—164.
5. Делоне Б.Н., Галиулин Р.В., Долбиллин Н.П. и др. О трех последовательных минимумах трехмерной решетки. — Докл. АН СССР, 1973, т. 209, № 1, с. 25—28.
6. Руманова И.М., Разманова З.П. О сверхгрупповой псевдосимметрии в триклинном минерале кургантаите $\text{CaSrB}_5\text{O}_9\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. — В кн.: Кристаллохимия и рентгенография минералов. Л.: Наука, 1987. 192 с.
7. Белов Н.В. Четвертый индекс в гексагональной системе. — Докл. АН СССР, 1947, т. 58, № 3, с. 465—467.
8. Белов Н.В. Теорема примитивности (пустоты) основного параллелепипеда кристаллической решетки. — Кристаллография, 1957, т. 2, № 6, с. 725—727.
9. Делоне Б.Н. Геометрия положительных квадратичных форм. — Успехи мат. наук, 1937, вып. 3, с. 16—62.
10. Белов Н.В. Теорема пустоты (примитивности) основного параллелепипеда кристаллической решетки. — Докл. АН СССР, 1951, т. 78, № 1, с. 55—58.
11. Победимская Е.А., Белов Н.В. Об одной полезной теореме структурной (решеточной) кристаллографии. — Кристаллография, 1963, т. 8, № 4, с. 674—675.
12. Лонсдейл К. Кристаллы и рентгеновы лучи. М.: Изд-во иностр. лит., 1952. 216 с.
13. Белов Н.В. Семьдесят пять лет учения о пространственных группах симметрии. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1962, т. 91, № 1, с. 3—13.
14. Федоров Е.С. Симметрия правильных систем фигур. — Зап. минерал. о-ва. СПб., 1891, 2 сер., т. 28, с. 1—146; Федоров Е.С. Симметрия и структура кристаллов. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1949. 630 с. (Сер. "Классики науки").
15. Белов Н.В. Классный метод вывода пространственных групп симметрии. — Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР, 1951, № 6, с. 25—62.
16. Белов Н.В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 68 с.

* Звездочкой отмечены работы Н.В. Белова по теме монографии, не упомянутые в тексте (Примеч. ред.).

17. Вебер, Вельштейн. Энциклопедия элементарной математики. Одесса, 1911, т. 1, с. 182—184.
18. Белов Н.В. Ускоренные методы подсчета структурного фактора. — Докл. АН СССР, 1948, т. 59, № 3, с. 487—488.
19. Загальская Ю.Г., Литвинская Г.П. Геометрическая микрокристаллография. М.: Изд-во МГУ, 1976. 238 с.
20. Белов Н.В., Клецов Р.Ф. Простейший прием вывода федоровских (пространственных) групп. — Кристаллография, 1959, т. 4, № 3, с. 289—292.
21. Богомолов С.А. Вывод правильных систем по методу Федорова. Л.; М.; Новосибирск: Гос. науч.-техн. горно-геол. нефт. изд-во. Ч. 1. 1932. 100 с.; Ч. 2. 1934. 192 с.
22. Белов Н.В., Клецов Р.Ф. Еще о простейшем приеме вывода федоровских групп. — Кристаллография, 1959, т. 4, № 4, с. 473—476.
23. Бокий Г.Б. Введение в кристаллохимию. 1-е изд. М.: Изд-во МГУ, 1954. 490 с.
24. Белов Н.В., Литвинская Г.П. Об установке кристаллов низших систем. — В кн.: Проблемы кристаллологии. М.: Изд-во МГУ, 1976. с. 13—14.
25. Белов Н.В. О зеркальных (зеркально-поворотных) осях в пространственных группах симметрии. — Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР, 1949, № 5, с. 3—5.
26. Белова Е.Н., Белов Н.В., Шубников А.В. О числе и составе абстрактных групп, отвечающих 32 кристаллографическим классам. — Докл. АН СССР, 1948, т. 63, № 6, с. 669—672.
27. Белов Н.В. Проект вузовского курса федоровских групп. — Кристаллография, 1958, т. 3, № 6, с. 765—772.
28. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947. 237 с.
29. Белов Н.В. Пространственные группы кубической симметрии. — Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР, 1954, № 9, с. 21—34.
30. Белов Н.В. Гексагональные федоровские группы. — Кристаллография, 1959, т. 4, № 2, с. 268—276.
31. Доливо-Добровольский В.С. Курс кристаллографии. Л.: Изд-во АН СССР, 1937, с. 268—270.
32. Белов Н.В. О тройных поворотах в кристаллографических группах. — Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР, 1951, № 6, с. 63—68.
33. Загальская Ю.Г., Белов Н.В. 14 решеток Браве как генераторы 230 федоровских групп симметрии. — Журн. структур. химии, 1964, т. 5, № 6, с. 878—887; Physics of the Solid State: Commemoration Volume to Pr. S. Bhagavantam. L.; N.Y.: Academic Press, 1969. 540 p.
34. Загальская Ю.Г., Белов Н.В. Энантиоморфные федоровские группы. — Вестн. МГУ, Геология, 1966, № 6, с. 8—16.
35. Белов Н.В. О путях к созданию полноценного советского курса кристаллографии. — Кристаллография, 1958, т. 3, № 2, с. 246—249.
36. Липсон Г., Конкрет В. Определение структуры кристаллов. М.: Изд-во иностр. лит., 1956. 416 с.
37. Загальская Ю.Г., Литвинская Г.П., Белов Н.В. Дополнение к инвентарю элементов симметрии в дисконтинууме. — В кн.: Проблемы кристаллологии. М.: Изд-во МГУ, 1976, с. 57—62.
38. Белов Н.В. О номенклатуре решеток Браве. — Кристаллография, 1964, т. 9, № 3, с. 396—397.

39. Белов Н.В., Белова Е.Н. О федоровских формулах (уравнениях) размножения точек в пространственных группах симметрии. — В кн.: Кристаллография и минералогия: Тр. Федоровской юбилейной сессии 1969 г. Л.: Ленингр. горн. ин-т, 1972, с. 20—24.
40. Чупрунов Е.В., Тархова Т.Н., Талис А.Л., Белов Н.В. Специальные положения в федоровских группах. — Докл. АН СССР, 1980, т. 254, № 5, с. 1131—1133.
41. Чупрунов Е.В., Тархова Т.Н., Талис А.Л., Суворова Г.Ф., Белов Н.В. Псевдотрансляционные позиции в федоровских группах низших сингоний. — Кристаллография, 1981, т. 26, № 1, с. 5—7.
42. Белов Н.В. Алмазные плоскости симметричности и их изображение. — Докл. АН СССР, 1948, т. 59, № 4, с. 701—702.
43. Белов Н.В. О методах изображения кубических пространственных групп. — Кристаллография, 1956, т. 1, № 6, с. 764—768.
44. Белов Н.В., Загальская Ю.Г., Литвинская Г.П., Егоров-Тисменко Ю.К. Атлас пространственных групп кубической системы. М.: Наука, 1980, 68 с.
45. Белов Н.В., Тархова Т.Н. О группе 48-гранника. — Кристаллография, 1956, т. 1, № 3, с. 360—361.
46. Белов Н.В. О группах тетартоэдра ($T = 23$) и гироэдра ($O = 432$). — Кристаллография, 1957, т. 2, № 6, с. 722—724.
47. Белов Н.В., Тархова Т.Н. Квадраты Кейли для кубических групп. — Кристаллография, 1960, т. 5, № 1, с. 129—134.
48. Белов Н.В., Белова Е.Н. О федоровских гепта- и гексапараллелоэдрах. — В кн.: Идеи Е.С. Федорова в современной кристаллографии. Л.: Наука, с. 33—41.
49. Белова Е.Н., Литвинская Г.П., Белов Н.В. Изоэдры и изогоны. — В кн.: Проблемы кристаллологии. М.: Изд-во МГУ, 1976, с. 7—12.
50. Белов Н.В. Кристаллографические приемы решения геометрических задач. — Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР, 1952, № 7, с. 211—217.
51. Делоне Б.Н., Житомирский О.К. Задачник по геометрии. Л.; М.: ОНТИ, 1937. 276 с.
52. Белов Н.В. О курсе геометрической кристаллографии для физиков. — Кристаллография, 1957, т. 2, № 5, с. 678—685.
53. Белов Н.В. О некоторых общих проблемах геометрической кристаллографии. — Кристаллография, 1966, т. 11, № 4, с. 492—494.
- 54*. Белов Н.В. Теорема пустоты основного параллелепипеда кристаллической решетки. — Журн. структур. химии, 1965, т. 6, № 2, с. 179—181.
- 55*. Белов Н.В. О так называемом законе кристаллографической симметрии. — Докл. АН СССР, 1953, т. 88, № 1, с. 63—65.
- 56*. Белов Н.В. Решетчатое состояние вещества и решетка как элемент симметрии. — В кн.: Тез. докл. 3-го совещ. по применению рентгеновских лучей к исследованию материалов. Ленинград, июнь 1950 г. М.; Л., 1950, с. 71—73.
- 57*. Белов Н.В. Единое здание федоровских групп и расчленение их на 73 примитивных и активных (браве-гнезда). — В кн.: Федоровская юбилейная сессия (1919—1969) 21—24 мая 1969 г.: Тез. докл. Л.: Наука, 1969, с. 3.
- 58*. Копцик В.А., Белов Н.В. К теории трансляционно-центрированных федоровских групп. — Кристаллография, 1977, т. 22, № 6, с. 1140—1146.

- 59*. Белов Н.В. Средневековая мавританская орнаментика в рамках групп симметрии. — Кристаллография, 1956, т. 1, № 5, с. 610—613.
- 60*. Белов Н.В. Об энантиоморфных критериях. — Докл. АН СССР, 1950, т. 75, № 1, с. 33—35.
- 61*. Белов Н.В. Об одномерных бесконечных кристаллографических группах. — Кристаллография, 1956, т. 1, № 4, с. 474—476.
- 62*. Белов Н.В. Кристаллографические (симметрические) методы решения геометрических задач. — Докл. АН СССР, 1948, т. 59, № 5, с. 897—898.
- 63*. Белов Н.В. О ковариантных и контрвариантных соотношениях между производными структурами и исходными. — Кристаллография, 1959, т. 4, № 4, с. 618—619.
- 64*. Белов Н.В. О производных структурах и производных группах симметрии. — Докл. АН СССР, 1947, т. 58, № 4, с. 645—648.
- 65*. Белов Н.В. Физические основы геометрической кристаллографии. — В кн.: Структура и форма материи. М.: Наука, 1967, с. 251—275.
66. Gruber В. The relationship between reduced cells in a general Bravais's Lattice. — Acta Crystallogr., 1973, vol. 29, N 4, p. 433—440.
67. Schöenflies А. Kristallsysteme und Kristallstruktur. Leipzig: Tuebner, Verl. 1. 1891. 638 S.; Verl. 2. 1923. 555 S.
68. Fedoroff E.S. Theorie der Kristallstruktur. Einleitung. — Ztschr. Kristallogr., 1895, Bd. 24, S. 210—252.
69. International Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen. B.: Gebrüder Borntraeger, 1935. Bd. 1. 452 S.; International tables for X-ray crystallography. Birmingham: Kynoch press, 1952. Vol. 1. 558 p.
70. Lonsdale K. Simplified structure factor tables for the 230 space groups of mathematical crystallography. L.: Bell and Sons, 1936. 181 p.
71. Donnay J.D.H. Hexagonal four-index symbols. — Amer. Miner., 1947, vol. 32, N 1/2, p. 52—58.
72. Wulf G. Die Struktur des Natriumchlorats. — Ztschr. Kristallogr., 1922, Bd. 57, S. 190—200.
73. Niggli P. Geometrische Kristallographie des Diskontinuis. Leipzig: Egebr. Borntraeger, 1919. 576 S.
74. Wyckoff R. The analytical expression of the results of the theory of space groups. Wash.: Carnegie Inst. Wash., Publ. N 318, ed. 2, 1930. 239 p.
75. Sohnke L. Entwicklung einer Theorie der Kristallstruktur. Leipzig: Tuebner, 1879. 165 S.

Предисловие	3
Часть I	
СТРУКТУРНАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ	
Кристаллическое состояние — решетчатое состояние	6
Основные теоремы решеточной кристаллографии	29
14 трансляционных решеток (решеток Браве)	62
О производных от решетки элементах симметрии	82
Теорема примитивности (пустоты) основного параллелепипеда кристаллической решетки (Дополнение I)	98
Об одной полезной теореме структурной (решеточной) кристаллографии (Дополнение II)	101
Часть II	
ФЕДОРОВСКИЕ (ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ) ГРУППЫ СИММЕТРИИ	
Семьдесят пять лет учения о пространственных группах симметрии	106
Классный метод вывода пространственных групп симметрии	122
Простейший прием вывода федоровских (пространственных) групп	176
Еще о простейшем приеме вывода федоровских групп	181
Об установке кристаллов низших систем	186
О зеркальных (зеркально-поворотных) осях в пространственных группах симметрии	188
Проект вузовского курса федоровских групп	192
Гексагональные федоровские группы	209
Четвертый индекс в гексагональной системе	224
О тройных поворотах в кристаллографических группах	227
14 решеток Браве как генераторы 230 федоровских групп симметрии	234
Энантиоморфные федоровские группы	247
О путях к созданию полноценного советского курса кристаллографии	259
Рефераты работ, не включенных в части I и II	267
Литература	275

**Николай
Васильевич
Белов**

**ОЧЕРКИ
по структурной
КРИСТАЛЛО-
ГРАФИИ
и федоровским
группам
симметрии**

Составители

*И.М. Руманова, Г.А. Гегузина,
Е.М. Доливо-Добровольская*

*Утверждено к печати Ученым советом
Ростовского государственного университета*

Редактор *Л.Н. Демьянец*

Редактор издательства *В.И. Бондаренко*

Художник *Л.А. Григорян*

Художественный редактор *М.Л. Храмцов*

Художественно-технические редакторы
Н.А. Посканная, И.И. Джюева

Корректор *Л.А. Агеева*

Оригинал-макет подготовлен
с использованием
наборно-печатающей техники
и фотонаборных установок

М.Е. Ильиной, В.В. Несновой, О.П. Тереховой
под руководством *В.И. Васильева*

ИБ № 31026

Подписано к печати 30.07.86. Т – 14846
Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная № 1
Гарнитура Сенчури. Печать офсетная
Усл.печ.л. 16,3 + 0,1 вкл. Усл.кр.-отт. 16,9
Уч.-изд.л. 16,5. Тираж 2500 экз. Тип. зак. 668
Цена 1 р. 80 к.

Ордена Трудового Красного Знамени
издательство "Наука" 117864 ГСП-7,
Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90
Ордена Трудового Красного Знамени
1-я типография издательства "Наука"
199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12

Н.В.Белов

4699

ОЧЕРК
по структурной
КРИСТАЛЛО-
ГРАФИИ
и федоровским
группам
симметрии

р. 80 н.



Лауреат Государственной и Ленинской премий, Герой Социалистического Труда академик Николай Васильевич Белов — выдающийся ученый, крупнейший советский кристаллограф и кристаллохимик. Пятьдесят лет жизни он посвятил этим наукам.

Н. В. Белов — создатель советской структурной школы. Ему принадлежат многие фундаментальные результаты в современном учении о симметрии, основополагающие идеи по симметрии в четырехмерном пространстве, разработка цветной симметрии. Им и его школой создан ряд прямых методов определения кристаллических структур, расшифровано атомное строение более пятисот минералов и других соединений.

Н. В. Белов — создатель современной структурной минералогии — гео-кристаллохимии.