В. Е. Найш

ТЕОРИЯ СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛОВ

УрГУ

СВЕРДЛОВСК · 1986

Печатается по постановлению редакционно-издательского совета Уральского ордена Трудового Красного Знамени государственного университета им. А.М.Горького

Найш В.Е. Теория симметрии кристаллов: Учеб.пособие. Свердловск; УрГУ, 1986. 44 с.

Учебное пособие содержит подробное изложение теории симметрии кристаллов: операций симметрии, точечных групп, трансляционных групп (решеток), пространственных групп. Даны полные таблицы матриц преобразований симметрии, всех 32 точечных групп и всех 14 решеток. Особое внимание уделено употребляющейся в литературе символике всех групп. Изложение сопровождается конкретными примерами и рисунками.

Пособие предназначено для студентов всех физических специальностей в области физики твердого тела.

Научный редактор проф.А.А.БЕРДЫШЕВ

РЕЦЕНЗЕНТЫ: лаборатория теории твердого тела Института физики металлов УНЦ АН СССР, зав.кафедрой теоретической физики Уральского политехнического института проф. А.К.ЧИРКОВ

© Уральский государственный университет, 1986

ПРЕДИСЛОВИЕ

Методы теории симметрии успешно используются в самых различных областях физики твердого тела: структуры кристаллов, дифракция рентгеновских лучей и нейтронов на кристаллах, поведение атомных уровней в кристаллическом поле, оптические спектры и спектры ЭПР, структурные, магнитные и сегнетоэлектрические фазовые переходы, теория магнитных структур и т.д. Овладение этими методами проходит в два этапа. На первом изучению подлежат сами группы симметрии кристаллов: точечные, трансляционные, пространственные; их происхождение, смысл и устройство, необходимая терминология, принятые для них обозначения и др. На втором этапе изучаются методы математической теории групп и теории представлений, а также связь их с фундаментальными физическими законами и характеристиками.

Существует немало хороших монографий с близкими названиями типа "Теория групп и ее применение в физике". Центр тяжести в них приходится именно на теорию групп и теорию представлений и на их связь с квантовой механикой, т.е. на второй этап. По самой же теории симметрии кристаллов вообще почти нет удобных для последовательного изучения книг и учебников. Это и приводит к необходимости издания данного учебного пособия.

Удачное в учебном отношении изложение теории симметрии кристаллов имелось в главе I книги А.И.Китайгородского "Рентгеноструктурный анализ" (М., 1950), но за 30 с лишним лет оно заметно устарело, да и книга эта стала редкой. В большинстве книг общего характера по физике твердого тела соответствующие небольшие главы по симметрии написаны "для полноты", они поверхностны и потому мало полезны, а иногда даже дезориентируют читателя.

Материал учебного пособия основан на опыте лекций и практических занятий, которые автор в течение многих лет вел на физико-техническом и металлургическом факультетах Уральского политехнического института им. С.М.Кирова и на физическом факультете Уральского государственного университета им. А.М.Горького. Материал пособия полностью автономен, т.е. не содержит ссылок на другую литературу. Возможно самостоятельное изучение этой темы только по пособию.

РАЗДЕЛ I. ТОЧЕЧНЫЕ ГРУППЫ КРИСТАЛЛОВ

§ I. Общие понятия

Кристалл (по определению) - это трехмерно-периодическая сетка атомов (или молекул). В общем случае в кристалле несколько сортов атомов.

Симметрия кристалла - геометрическая закономерность (правильность) в пространственном расположении частиц, образующих кристалл. Речь идет о средних по времени положениях атомов, т.е. не рассматривается их тепловое движение.

Симметрию кристалла принято описывать совокупностью всех тех пространственных преобразований, которые совмещают кристалл с самим собой. Из всех вообще мыслимых преобразований достаточно при этом ограничиться только линейными преобразованиями, в которых $x'y'z'$ связаны с xyz линейно.

§ 2. Модель кристалла

Уточнение. По определению, кристалл наделяется следующими тремя свойствами:

1. Кристалл бесконечен.
2. Кристалл тверд, т.е. нерастяжим, недеформируем при преобразованиях.
3. Кристалл трехмерно-периодичен.

Первое требование позволяет заниматься свойствами самого кристаллического вещества и не заниматься эффектами, связанными с размерами кристалла, его формой и внешней огранкой. Только для бесконечного кристалла можно говорить о совмещении его с самим собой, например, при трансляциях на период.

§ 3. Линейные ортогональные преобразования

Второе требование еще более сужает класс пространственных преобразований, фигурирующих в теории симметрии кристаллов. Именно из всех вообще линейных преобразований вида

$$\begin{aligned} x' &= \alpha_{11}x + \alpha_{12}y + \alpha_{13}z + x_0, \\ y' &= \alpha_{21}x + \alpha_{22}y + \alpha_{23}z + y_0, \\ z' &= \alpha_{31}x + \alpha_{32}y + \alpha_{33}z + z_0 \end{aligned} \qquad (I)$$

в рассмотрении остаются лишь те, которые сохраняют длины отрезков и углы между ними. Это и означает, что при преобразованиях симметрии кристалл не деформируется. Такие преобразования называются линейными ортогональными. Достаточно потребовать сохранения длин, тогда сохранение углов выполнится автоматически:

$$(x_2'-x_1')^2+(y_2'-y_1')^2+(z_2'-z_1')^2=(x_2-x_1)^2+(y_2-y_1)^2+(z_2-z_1)^2.$$

После подстановки (I) имеем:

$$\begin{aligned} &\alpha_{11}^2+\alpha_{21}^2+\alpha_{31}^2=1, && \alpha_{11}\alpha_{12}+\alpha_{21}\alpha_{22}+\alpha_{31}\alpha_{32}=0, \\ &\alpha_{12}^2+\alpha_{22}^2+\alpha_{32}^2=1, && \alpha_{11}\alpha_{13}+\alpha_{21}\alpha_{23}+\alpha_{31}\alpha_{33}=0, \\ &\alpha_{13}^2+\alpha_{23}^2+\alpha_{33}^2=1, && \alpha_{12}\alpha_{13}+\alpha_{22}\alpha_{23}+\alpha_{32}\alpha_{33}=0. \end{aligned} \qquad (2)$$

Вычислим определитель: $\Delta=|\alpha_{ij}|$. Для этого удобно умножить его на равный ему определитель $\Delta'=|\alpha_{ji}|=\Delta$ обратного преобразования. С использованием соотношений (2) получим: $\Delta\Delta'=\Delta^2=1$. Отсюда следует, что $\Delta=+1$ или $\Delta=-1$.

Линейные ортогональные преобразования с $\Delta=+1$ называются преобразованиями I рода, а с $\Delta=-1$ - II рода.

§ 4. Геометрическая интерпретация преобразований

В данном разделе I мы будем рассматривать лишь преобразования (I), в которых нет свободных членов, т.е. переносов (трансляций); такие преобразования называются закрытыми (остальные - открытые). Рассматривая операцию поворота на произвольный угол φ вокруг произвольно направленной оси $\vec{n}$ (n_x, n_y, n_z - направляющие косинусы), нетрудно убедиться, что для матрицы

$$\begin{pmatrix} n_x^2(1-\cos\varphi)+\cos\varphi & n_xn_y(1-\cos\varphi)-n_z\sin\varphi & n_xn_z(1-\cos\varphi)+n_y\sin\varphi \\ n_yn_x(1-\cos\varphi)+n_z\sin\varphi & n_y^2(1-\cos\varphi)+\cos\varphi & n_yn_z(1-\cos\varphi)-n_x\sin\varphi \\ n_zn_x(1-\cos\varphi)-n_y\sin\varphi & n_zn_y(1-\cos\varphi)+n_x\sin\varphi & n_z^2(1-\cos\varphi)+\cos\varphi \end{pmatrix} \qquad (3)$$

этого преобразования определитель равен $\Delta=+1$. Следовательно, все операции I рода суть некоторые повороты. Простейшая операция II рода:

$$x'=-x,\quad y'=-y,\quad z'=-z \qquad (\vec{r}\,'=-\vec{r})$$

с матрицей $\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$ и определителем $\Delta=-1$ называется <u>инверсией</u>. Ясно, что отсюда любое преобразование II рода можно тогда представить как комбинацию некоторого поворота ($\Delta=+1$) с последующей инверсией ($\Delta=-1$). Поэтому преобразования II рода могут быть названы <u>инверсионными поворотами</u>. Все закрытые преобразования сводятся тогда либо к поворотам, либо к инверсионным поворотам; те и другие совершаются вокруг осей, проходящих через начало координат O, так как свободных членов в (I) нет.

Очевидно, что повороты – это движения в пространстве. Преобразования II рода не могут быть движениями: они переводят "правую" фигуру в пространстве в "левую", а совмещение "правой" фигуры с "левой" движениями невозможно.

§ 5. Углы поворотов

Третье свойство кристалла еще более сужает класс возможных для кристалла преобразований симметрии. Именно возможными для трехмерно-периодического кристалла оказываются повороты и инверсионные повороты лишь на пять возможных (кристаллографических) углов: $0^\circ(360^\circ)$, 60°, 90°, 120° и 180°.

Наглядное доказательство этого дано на рис.I. Пусть a – наименьший период кристалла в направлении $\vec{AB}$. Светлыми кружками обозначены не обязательно атомы – это может быть любая точка кристалла, выбранная за исходную. Пусть через точку A перпендикулярно к листу (без ограничения общности) проходит ось поворота на угол φ. Точно такая же ось, очевидно, проходит и через точку B (трансляционно-тождественную с A). Выполним жесткий поворот вокруг оси A на угол φ и вокруг оси B на угол $-\varphi$ (обратный поворот). Получим точки B' и A', соответственно. Поскольку a – кратчайший период, то $B'A'=\rho a$, где ρ – целое число. Отсюда имеем:

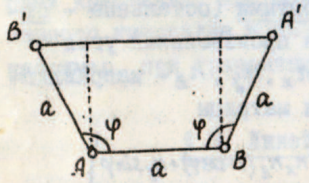


Рис.I.

$$a+2a\sin\left(\varphi-\frac{\pi}{2}\right)=\rho a,$$

$$1-2\cos\varphi=\rho,\qquad \cos\varphi=\frac{1-\rho}{2}.$$

Поскольку $|\cos\varphi|\leq 1$, то уравнению удовлетворяют лишь несколько значений ρ:

$$\begin{array}{lll}\rho=3 & \cos\varphi=-1 & \varphi=180^\circ,\\ \rho=2 & \cos\varphi=-1/2 & \varphi=120^\circ,\\ \rho=1 & \cos\varphi=0 & \varphi=90^\circ,\\ \rho=0 & \cos\varphi=1/2 & \varphi=60^\circ,\\ \rho=-1 & \cos\varphi=1 & \varphi=0^\circ(360^\circ).\end{array}$$

В кристаллографии принято измерять углы φ не в градусах, а в долях полного оборота, т.е. целым числом n, которое находится из равенства $\varphi=2\pi/n$. Отсюда имеем пять значений n = I, 2, 3, 4, 6. Эти же значения участвуют и в инверсионных поворотах.

§ 6. Номенклатура преобразований симметрии

Возможные в кристаллах закрытые преобразования симметрии имеют свои символические обозначения. Символов этих даже два типа: старые (или символы Шёнфлиса) и новые (интернациональные). В новых обозначениях символом операции поворота на угол $2\pi/n$ служит само число n. Для инверсионных поворотов добавляется еще черта сверху (в виде исключения вместо $\bar{2}$ пишут символ m):

$$\begin{array}{lcccccccccc}\text{новые:} & 1 & 2 & 3 & 4 & 6 & \bar{1} & m & \bar{3} & \bar{4} & \bar{6}\\ \text{старые:} & E & C_2 & C_3 & C_4 & C_6 & I & \sigma & S_6 & S_4 & S_3\end{array}\qquad (4)$$

(E – от *Einheit* – единица (нем), C – от *circus* – круг (лат.), I – от *Inversion*).

В качестве основного (простейшего) преобразования II рода в интернациональной номенклатуре выбрана инверсия $\bar{1}$ (в начале координат). Ей соответствует минус-единичная матрица, поэтому инверсия коммутирует с любым другим закрытым преобразованием, так что $n\cdot\bar{1}=\bar{1}\cdot n=\bar{n}$; $\bar{n}\cdot\bar{1}=\bar{1}\cdot\bar{n}=n$. (Здесь и далее умножение понимается в смысле последовательного употребления операций; соответствующие же матрицы действительно умножаются). Все преобразования II рода тогда можно геометрически представлять как инверсионные повороты,

т.е. комбинации $\bar{1}$ с каким-то поворотом на кристаллографический угол. Инверсионный поворот на 180^0 играет при этом особую роль. Рассмотрим ось поворота на 180^0, проходящую через начало координат (см. рис.2). Проведем также через O плоскость m, перпендикулярную оси 2. Тогда видно, что комбинация поворота 2 ($M \to M'$) и инверсии $\bar{1}$ ($M' \to M_1$) есть зеркальное отражение ($M \to M_1$) в плоскости m. Саму операцию отражения тоже обозначим через m (от *mirror* – зеркало (англ.)). Коротко это можно записать так: $2 \cdot \bar{1} = \bar{1} \cdot 2 = m$. Точно так же верны соотношения: $m \cdot \bar{1} = 2$; $2 \cdot m = \bar{1}$. Последнее соотношение показывает, что в качестве простейшей операции II рода можно выбрать не инверсию, а зеркальное отражение в плоскости m. Оно обладает хорошей наглядностью. Тогда инверсия $\bar{1}$ будет уже производной операцией: $\bar{1} = 2 \cdot m = m \cdot 2$.

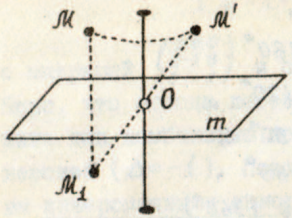


Рис.2

В старой номенклатуре Шёнфлиса так и было: все преобразования II рода мыслились как комбинации поворотов с зеркальным отражением и назывались общим термином "зеркально-поворотные преобразования" – по-немецки *Spiegeldrehung* (*Spiegel* – зеркало, *Drehung* –вращение). Соответственно, они обозначались буквой S_n с индексом, показывающим угол поворота, входящего в зеркально-поворотное преобразование. Тогда:

$$m = 1 \cdot m = S_1 , \quad \bar{1} = 2 \cdot m = S_2 , \quad \bar{3} = 6 \cdot m = S_6 , \quad \bar{4} = 4 \cdot m = S_4 , \quad \bar{6} = 3 \cdot m = S_3 .$$

Именно это все и отражает соответствие символов в (4).

В номенклатуре Шёнфлиса, однако, вместо S_1 употребляется σ, а вместо S_2 – символ I (аномалии). Следует обратить внимание на перекрестные соотношения $S_6 \leftrightarrow \bar{3}$ и $S_3 \leftrightarrow \bar{6}$, которые легко проиллюстрировать в виде рисунков, подобных рис.2 (см. ниже рис.3).

Обе системы обозначений, старая и новая, употребляются в литературе, и потому их надо знать.

§ 7. Элементы симметрии. Порядок элемента

При перечислении всех преобразований симметрии, свойственных какому-либо кристаллу, получается некоторая их совокупность. Члены этой совокупности, т.е. отдельные преобразования симметрии,

называются еще и другим термином – элементы симметрии. Слово "элемент" заимствовано из теории групп (см. ниже). Ясно, что если кристалл обладает элементом симметрии g, то он обладает и обратным элементом, т.е. совмещается с собой при обратном преобразовании.

Любое закрытое преобразование (поворот или инверсионный поворот), будучи повторено некоторое количество раз, эквивалентно тождественному преобразованию 1: все точки пространства при этом вернутся в исходное положение.

Принято последовательное употребление элементов изображать в записи как умножение, а последовательное употребление k раз одной и той же операции g – как g^k, т.е. возведение в степень. Тот наименьший показатель степени p, в который надо возвысить элемент g, чтобы получить 1, называется порядком элемента симметрии: $g^p = 1$. Для всех 10 закрытых преобразований порядки p даны ниже в табл.I. Здесь же даны и все промежуточные степени элементов.

Таблица I

Порядок элемента	Элемент	Его степени
1	1	$1^1 = 1$
2	$2, m, \bar{1}$	$2^2 = 1$; $m^2 = 1$; $\bar{1}^2 = 1$
3	3	$3^2 = 3^{-1}$, $3^3 = 1$
4	$4, \bar{4}$	$4^2 = 2$, $4^3 = 4^{-1}$, $4^4 = 1$; $\bar{4}^2 = 2$, $\bar{4}^3 = \bar{4}^{-1}$, $\bar{4}^4 = 1$
6	$\bar{3}, 6, \bar{6}$	$\bar{3}^2 = 3^{-1}$, $\bar{3}^3 = \bar{1}$, $\bar{3}^4 = 3$, $\bar{3}^5 = \bar{3}^{-1}$, $\bar{3}^6 = 1$ $6^2 = 3$, $6^3 = 2$, $6^4 = 3^{-1}$, $6^5 = 6^{-1}$, $6^6 = 1$ $\bar{6}^2 = 3$, $\bar{6}^3 = m$, $\bar{6}^4 = 3^{-1}$, $\bar{6}^5 = \bar{6}^{-1}$, $\bar{6}^6 = 1$

На рис.3 приведены совокупности точек, связанных между собой тем или иным закрытым элементом симметрии. Начало координат отмечено крестиком; точка, в которой производится инверсия (тоже в начале координат) – светлым кружком; ось симметрии n-го порядка – пунктирной линией; первая точка – буквой M_1, остальные точки M_i получаются из нее последовательными степенями элемента. Для наглядности изображен цилиндр, соосный с осью поворота, исходная точка M_1 лежит на поверхности этого цилиндра, остальные точки – тоже.

На этом же рисунке можно убедиться в соответствии символов инверсионных и зеркальных поворотов (см. (4)).

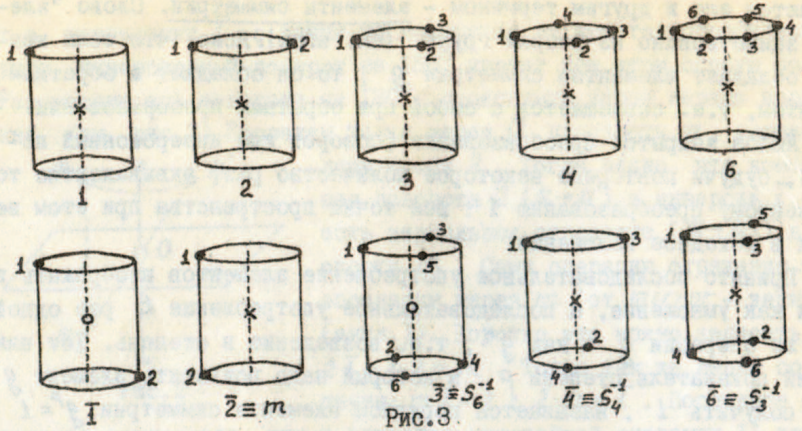


Рис.3

§ 8. Матрицы закрытых преобразований

Каждому закрытому преобразованию симметрии соответствует по формуле (I) некоторая матрица $\|\alpha_{ij}\|$. Конечно, вид матрицы зависит от того, как ориентирована в системе координат $Oxyz$ ось соответствующего поворота или инверсионного поворота; иначе – вид матрицы зависит от выбора системы координат. Ниже в табл.2 дан явный вид матриц всех поворотов и инверсионных поворотов в тех нескольких разных ориентациях осей, которые встречаются в теории симметрии кристаллов, в других ориентациях они просто не встречаются. Умножение элементов друг на друга удобно выполнять с помощью умножения этих матриц, а тем самым узнавать, какой именно элемент симметрии является их произведением. Почему актуальны именно такие ориентации осей – об этом речь пойдет ниже; матрицы же даны заранее затем, чтобы уметь быстро умножать элементы симметрии друг на друга.

Порядок перечисления элементов выбран вполне определенный, и все они, кроме того, обозначены добавочно (и тем самым пронумерованы): символами от h_1 до h_{48} в прямоугольной (кубической) системе координат и символами от H_1 до H_{24} в гексагональной системе, в которой оси x и y перпендикулярны оси z и составляют угол 120^0. Именно в таком виде все эти элементы употребляются ниже в группах симметрии кристаллов. Матрица R^h (любая из выписанных) переводит исходную точку пространства xyz в новое положение $x'y'z'$ по правилу:

Таблица 2

$h_1 - 1$	$h_2 - 2_x$	$h_3 - 2_y$	$h_4 - 2_z$	$h_5 - 3^{-1}_{111}$	$h_6 - 3_{11\bar{1}}$
$\begin{pmatrix} 1&0&0\\0&1&0\\0&0&1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0&1&0\\0&0&1\\1&0&0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0&1&0\\0&0&-1\\-1&0&0 \end{pmatrix}$
$h_7 - 3_{\bar{1}11}$	$h_8 - 3_{1\bar{1}1}$	$h_9 - 3_{111}$	$h_{10} - 3^{-1}_{1\bar{1}1}$	$h_{11} - 3^{-1}_{11\bar{1}}$	$h_{12} - 3^{-1}_{\bar{1}11}$
$\begin{pmatrix} 0&-1&0\\0&0&1\\-1&0&0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0&-1&0\\0&0&-1\\1&0&0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0&0&1\\1&0&0\\0&1&0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0&0&1\\-1&0&0\\0&-1&0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0&0&-1\\1&0&0\\0&-1&0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0&0&-1\\-1&0&0\\0&1&0 \end{pmatrix}$
$h_{13} - 2_{\bar{x}y}$	$h_{14} - 4_z$	$h_{15} - 4^{-1}_z$	$h_{16} - 2_{xy}$	$h_{17} - 2_{\bar{y}z}$	$h_{18} - 2_{yz}$
$\begin{pmatrix} 0&-1&0\\-1&0&0\\0&0&-1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0&-1&0\\1&0&0\\0&0&1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0&1&0\\-1&0&0\\0&0&1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0&1&0\\1&0&0\\0&0&-1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1&0&0\\0&0&-1\\0&-1&0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1&0&0\\0&0&1\\0&1&0 \end{pmatrix}$
$h_{19} - 4_x$	$h_{20} - 4^{-1}_x$	$h_{21} - 2_{\bar{x}z}$	$h_{22} - 4^{-1}_y$	$h_{23} - 2_{xz}$	$h_{24} - 4_y$
$\begin{pmatrix} 1&0&0\\0&0&-1\\0&1&0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1&0&0\\0&0&1\\0&-1&0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0&0&-1\\0&-1&0\\-1&0&0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0&0&-1\\0&1&0\\1&0&0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0&0&1\\0&-1&0\\1&0&0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0&0&1\\0&1&0\\-1&0&0 \end{pmatrix}$
$h_{25} - \bar{1}$	$h_{26} - m_x$	$h_{27} - m_y$	$h_{28} - m_z$	$h_{29} - \bar{3}^{-1}_{111}$	$h_{30} - \bar{3}_{11\bar{1}}$
$\begin{pmatrix} -1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1&0&0\\0&1&0\\0&0&1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0&-1&0\\0&0&-1\\-1&0&0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0&-1&0\\0&0&1\\1&0&0 \end{pmatrix}$
$h_{31} - \bar{3}_{\bar{1}11}$	$h_{32} - \bar{3}_{1\bar{1}1}$	$h_{33} - \bar{3}_{111}$	$h_{34} - \bar{3}^{-1}_{1\bar{1}1}$	$h_{35} - \bar{3}^{-1}_{11\bar{1}}$	$h_{36} - \bar{3}^{-1}_{\bar{1}11}$
$\begin{pmatrix} 0&1&0\\0&0&-1\\1&0&0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0&1&0\\0&0&1\\-1&0&0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0&0&-1\\-1&0&0\\0&-1&0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0&0&-1\\1&0&0\\0&1&0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0&0&1\\-1&0&0\\0&1&0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0&0&1\\1&0&0\\0&-1&0 \end{pmatrix}$
$h_{37} - m_{\bar{x}y}$	$h_{38} - \bar{4}_z$	$h_{39} - \bar{4}^{-1}_z$	$h_{40} - m_{xy}$	$h_{41} - m_{\bar{y}z}$	$h_{42} - m_{yz}$
$\begin{pmatrix} 0&1&0\\1&0&0\\0&0&1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0&1&0\\-1&0&0\\0&0&-1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0&-1&0\\1&0&0\\0&0&-1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0&-1&0\\-1&0&0\\0&0&1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1&0&0\\0&0&1\\0&1&0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1&0&0\\0&0&-1\\0&-1&0 \end{pmatrix}$
$h_{43} - \bar{4}_x$	$h_{44} - \bar{4}^{-1}_x$	$h_{45} - m_{\bar{x}z}$	$h_{46} - \bar{4}^{-1}_y$	$h_{47} - m_{xz}$	$h_{48} - \bar{4}_y$
$\begin{pmatrix} -1&0&0\\0&0&1\\0&-1&0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1&0&0\\0&0&-1\\0&1&0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0&0&1\\0&1&0\\1&0&0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0&0&1\\0&-1&0\\-1&0&0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0&0&-1\\0&1&0\\-1&0&0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0&0&-1\\0&-1&0\\1&0&0 \end{pmatrix}$

$H_1 - 1$ $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ $H_2 - 6_z$ $\begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ $H_3 - 3_z$ $\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ $H_4 - 2_z$ $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ $H_5 - 3_z^{-1}$ $\begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ $H_6 - 6_z^{-1}$ $\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

$H_7 - 2_y$ $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ $H_8 - 2_{\bar{x}y}$ $\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ $H_9 - 2_x$ $\begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ $H_{10} - 2_{210}$ $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ $H_{11} - 2_{xy}$ $\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ $H_{12} - 2_{120}$ $\begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$

$H_{13} - \bar{1}$ $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ $H_{14} - \bar{6}_z$ $\begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ $H_{15} - \bar{3}_z$ $\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ $H_{16} - m_z$ $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ $H_{17} - \bar{3}_z^{-1}$ $\begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ $H_{18} - \bar{6}_z^{-1}$ $\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$

$H_{19} - m_y$ $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ $H_{20} - m_{\bar{x}y}$ $\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ $H_{21} - m_x$ $\begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ $H_{22} - m_{210}$ $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ $H_{23} - m_{xy}$ $\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ $H_{24} - m_{120}$ $\begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \left(R^h \right) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}.$$

Ориентации осей заданы индексами: 2_{xy} означает поворот на 180° вокруг биссектрисы угла, образованного координатными осями $+x$ и $+y$; $2_{\bar{x}y}$ – то же, но осями $-x$ и $+y$; $3_{111} \equiv 3_{xyz}$ – поворот на 120° вокруг биссектрисы трехгранного угла, образуемого осями $+x$, $+y$ и $+z$ и т.д.

Матрицы элементов $h_1 - h_{48}$ легко получить из общей матрицы поворота (3), задавая ориентацию n_x, n_y, n_z; для элементов $h_{25} - h_{48}$ дополнительно привлекается инверсия. Матрицы элементов $H_1 - H_{24}$ получать сложнее из-за гексагональности системы координат.

Смысл нумерации $h_1 - h_{48}$ и $H_1 - H_{24}$ будет пояснен в § 13.

§ 9. Сведения из теории групп

Определение группы. Группой называется совокупность G некоторых элементов (у нас – операций симметрии) $a, b, c, \ldots$, если для них определена групповая операция умножения (для операций симметрии – последовательное применение) и выполняются следующие четыре групповых постулата:

1. Произведение любых двух элементов из G является также элементом из G. Способ соответствия $a \cdot b = c$ внутри группы задается таблицей группы, которая иначе называется квадратом Кэли (см. ниже).
2. Умножение ассоциативно: $(a \cdot b) \cdot c = a \cdot (b \cdot c)$.
3. Группа обязательно содержит такой особый элемент – обозначим его здесь через E, – называемый единичным, что для всех элементов a группы G имеет место: $a \cdot E = E \cdot a = a$.
4. Наряду с любым элементом a группа G содержит и ему обратный a^{-1}: $a \cdot a^{-1} = E$. В частности, может быть $a^{-1} = a$.

У нас роль единичного элемента играет поворот на $0^\circ (360^\circ)$, т.е. элемент 1. Смысл же первого постулата (замкнутости группы) состоит в полноте перечисления всех элементов симметрии кристалла.

Примеры групп из закрытых элементов симметрии:

1. $1, m$. Здесь всего два элемента. Есть единичный. Элементом, обратным элементу m, является он сам.
2. $1, 4_z, 2_z, 4_z^{-1}$. Здесь 4 элемента. Все они являются степенями одного и того же элемента 4_z: $4_z, 4_z^2, 4_z^3, 4_z^4 = 1$.
3. $1, m_x, m_y, 2_z$. Здесь тоже 4 элемента. Закон умножения внутри группы: $m_x m_y = 2_z$, $m_x 2_z = m_y$, $2_z \cdot m_y = m_x$, $2_z^2 = 1$ и т.д.

В общем случае умножение элементов некоммутативно; в частности, это может быть и так. Если все элементы группы коммутируют, то группа называется коммутативной, или абелевой.

Число элементов группы G, обозначаемое через g, называется порядком группы. При конечном g группа называется конечной.

У группы G всегда есть сколько-то так называемых образующих элементов, или по-иному – генераторов, с помощью умножения которых друг на друга, самих на себя и на вновь получающиеся элементы, можно получить всю группу.

Если генератор один, то группа называется циклической. Она автоматически абелева. Все ее элементы суть степени одного генера-

тора: $a, a^2, a^3, \ldots, a^g = E$. Тогда g – одновременно и порядок группы, и порядок генератора a.

В конечных группах любой элемент имеет вполне определенный порядок.

Приведем примеры двух групп, каждая из которых имеет порядок $g=4$, т.е. состоит из четырех элементов. Их квадраты Кэли таковы:

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

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

или в абстрактном виде:

1	a	в	c
a	в	c	1
в	c	1	a
c	1	a	в

1	a	в	c
a	1	c	в
в	c	1	a
c	в	a	1

Как видно из закона умножения элементов, это принципиально разные группы 4-го порядка. Абстрактно-других групп с $g=4$ не существует.

Легко убедиться, что генераторы группы можно выбрать по-разному, их выбор неоднозначен. Например, для группы $1, 2_x, 2_y, 2_z$ (см. ее квадрат Кэли) в качестве генераторов можно выбрать два элемента $2_x, 2_y$, а можно – $2_y, 2_z$.

§ 10. Смысл точечных групп кристаллов

Элементы симметрии кристалла – простые и инверсионные оси – могут пересекаться или не пересекаться в кристалле. Их действительное взаиморасположение будет выяснено и обсуждено позже.

А пока мы приступим к рассмотрению таких совокупностей закрытых элементов, для которых оси пересекаются в одной точке. Такие совокупности носят название точечных групп симметрии кристаллов. Иногда их называют также классами симметрии, или кристаллическими классами.

Точка пересечения всех осей называется центром точечной группы или ее особой точкой. При всех операциях она, очевидно, остается неподвижной. Отсюда название – точечная группа. В некоторых точечных группах таких точек не одна: целая линия или плоскость.

По своему смыслу точечная группа способна описывать симметрию конечных фигур (например, многогранников), ибо при наличии неподвижной точки под действием элементов фигура преобразуется "на месте".

Естественно, точечная группа кристалла не есть истинная группа симметрии кристалла, так как она не содержит в себе, например, трансляций, которыми всякий кристалл обладает. Тем не менее точечные группы играют очень большую роль в физике твердого тела и имеют богатый физический смысл, о чем будет сказано ниже. А пока – по определению – точечная группа кристалла это та группа, которая получится из настоящей полной группы симметрии данного кристалла, если положить формально равными 1 все трансляции в полной группе.

§ 11. Построение точечных групп

Лемма. Пользуясь геометрической наглядностью, нетрудно показать, что произведение двух отражений в пересекающихся под двугранным углом α плоскостях эквивалентно повороту на угол 2α вокруг линии пересечения плоскостей.

Задача Шёнфлиса. Произведение двух поворотов (преобразований с $\Delta=+1$) есть снова некоторый поворот, так как $\Delta_1\Delta_2=+1$. Пусть $\vec{m}$ и $\vec{n}$ – направления осей перемножаемых поворотов, $\vec{q}$ – направление оси результирующего поворота (рис.4а). Эти оси образуют трехгранный угол с вершиной в точке O. У трехгранного угла грани – это плоскости, пересекающиеся друг с другом как раз по осям поворотов. Обозначим эти плоскости через m_1, m_2, m_3 и так же обозначим операции зеркального отражения в этих плоскостях. Двугранные углы между плоскостями обозначим через α, β, γ. Поворот вокруг некото-

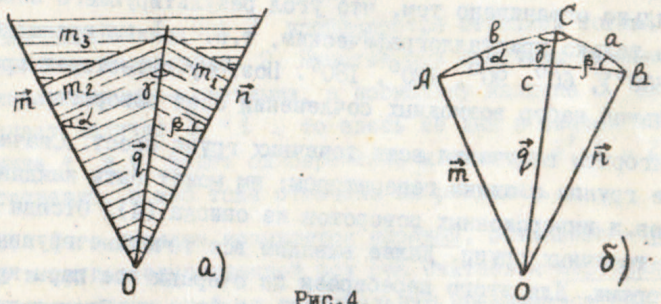


Рис.4

рой оси $\vec{k}$ на угол φ обозначим через $C_{\vec{k},\varphi}$. По лемме:

$$m_2 m_3 = C_{\vec{m},2\alpha}, \quad m_3 m_1 = C_{\vec{n},2\beta}, \quad m_1 m_2 = C_{\vec{q},2\gamma}.$$

Запишем тождество $m_2 m_2 m_3 m_3 m_1 m_1 = 1$ и умножим его слева и справа на m_2, получим $m_2 m_3 m_3 m_1 m_1 m_2 = 1$, или $(m_2 m_3)(m_3 m_1)(m_1 m_2) = 1$. Отсюда следует $C_{\vec{m},2\alpha} C_{\vec{n},2\beta} = C_{\vec{q},-2\gamma}$ или окончательно (знак угла поворота роли не играет, так как наряду с положительным поворотом всегда есть и отрицательный) $C_{\vec{m},2\alpha} C_{\vec{n},2\beta} = C_{\vec{q},2\gamma}$.

Задача Шёнфлиса – это задача отыскания параметров результирующего поворота через параметры перемножаемых поворотов. Опишем из точки O сферу единичного радиуса (см. рис.4б). Получим сферический треугольник ABC с углами α, β, γ, а стороны его (дуги) обозначим через a, b, c.

Перемножаемые повороты заданы – это значит, что заданы в сферическом треугольнике углы α и β, а также сторона c (т.е. угол между осями перемножаемых поворотов). Найти результирующий поворот – значит найти угол γ и стороны a и b. Тогда мы будем знать угол 2γ результирующего поворота и расположение его оси $\vec{q}$ по отношению к осям $\vec{m}$ и $\vec{n}$.

Решение сферического треугольника производится по стандартным формулам сферической тригонометрии. Число решений такой задачи очень сильно ограничено тем, что угол результирующего поворота может быть только кристаллографическим, т.е. должен принадлежать ряду: $0^\circ(360^\circ)$, 60°, 90°, 120°, 180°. Поэтому существует сравнительно небольшой набор возможных сочленений осей поворотов.

Алгоритм получения всех точечных групп прост. Сначала получаем все группы с одним генератором; им может быть каждый из 10 поворотов и инверсионных поворотов из списка (4). Отсюда имеем первые 10 точечных групп. Далее выводим все точечные группы с двумя генераторами. Для этого перебираем по очереди все пары кристаллографических поворотов и решаем задачу Шёнфлиса. Поскольку инверсия коммутирует с любым поворотом, то достаточно сделать это лишь для простых поворотов, а затем в готовых ответах рассмотреть все случаи возможной инверсионности осей. Наконец, в качестве третьего генератора, оказывается, может быть только инверсия (трех поворотных генераторов не бывает), так что вывод точечных групп на этом и заканчивается; групп с четырьмя генераторами не существует.

Всего существует 32 точечные группы.

§ 12. Описание точечных групп кристаллов

Ниже дается сводная таблица всех точечных групп с подробным описанием каждой (табл.3). Точечные группы расположены в таблице в виде блоков, сформированных из групп, родственных по типу симметрии. Принадлежность к блоку дается в графе "сингония". Таких сингоний семь, каждая имеет определенное название, поясняемое ниже. Так же, как и элементы симметрии, каждая точечная группа имеет свои символы, причем тоже два типа – старый (Шёнфлиса) и новый (интернациональный). Средняя графа таблицы содержит полный поэлементный состав групп; в нем волнистой чертой подчеркнуты генераторы – при одном вполне определенном их выборе. Далее идет графа g – порядок группы и, наконец, изображение группы рисунком, где наглядно показано пространственное сочленение элементов в группе. При этом употребляются следующие геометрические образы:

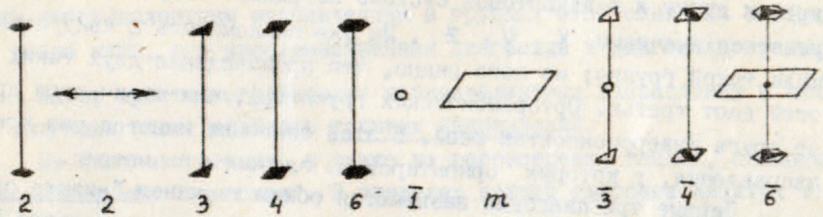


Рис.5.

Примечания: 1. Ось 2 изображается стрелкой тогда, когда она горизонтальна на рисунке. 2. Простые оси отмечены темными фигурками, а инверсионные – светлыми, а поскольку наличие $\bar{3}$ автоматически означает наличие $\bar{3}^3 = \bar{1}$, то здесь же дан и значок инверсии $\circ$. 3. Наличие $\bar{4}$ и $\bar{6}$ ведет одновременно к наличию $\bar{4}^2 = 2$ и $\bar{6}^2 = 3$, $\bar{6}^3 = m_\perp$, соответственно, и это тоже отмечено на рисунках.

Оси 2-го порядка называются низшими, остальные – высшими. При наличии в группе единственной оси она считается вертикальной, а при наличии многих осей за вертикальную принимается ось наивысшего порядка. Именно в таком смысле входящие в группу оси и плоскости могут быть названы горизонтальными или вертикальными, что отмечается значками h и v, а также индексами $\perp$ и $\parallel$. Ориентация плоскости, как обычно, задается нормалью к ней.

Названия сингоний будут объяснены в разделе 2, а сейчас мы кратко проанализируем принцип разбиения групп на такие блоки. К

первому блоку – триклинная сингония – отнесены все те группы, в которых совсем нет осей и плоскостей симметрии. Таких групп две: одна состоит из единичного элемента 1, а во второй есть еще инверсия: $1, \bar{1}$. Никаких выделенных направлений в этой сингонии нет совсем.

В группах второй сингонии – моноклинной – имеется лишь ось низшего порядка, т.е. 2-го, да и то всего одна. Тем самым в этой сингонии имеется лишь одно выделенное направление в пространстве, вдоль которого ориентированы элементы симметрии. Таких групп три, поскольку ось 2-го порядка может быть либо простой, либо инверсионной, либо одновременно та и другая (с одной ориентацией).

К третьей сингонии – (орто)ромбической – отнесены все те группы, в которых имеется несколько разных осей, но все они низшие. Оказывается, они могут быть тогда только перпендикулярными друг к другу и в декартовой системе координат могут поэтому маркироваться значками x, y, z. Мы уже знакомились с квадратом Кэли такой группы; из него видно, что произведение двух таких осей дает третью. Орторомбических групп три, они отличаются друг от друга инверсионностью осей. В этой сингонии имеется уже три направления, в которых ориентированы элементы симметрии.

Первые три сингонии называются общим термином "низшие сингонии", ибо все они не содержат высших осей. Так же называются и соответствующие кристаллы. Остальные сингонии – высшие.

Следующие три сингонии – тригональная, тетрагональная и гексагональная – называются общим термином "одноосные" (как и соответствующие кристаллы), так как в любой группе этих сингоний есть одна выделенная высшая ось (3-го, 4-го или 6-го порядка соответственно), а при ней могут быть еще лишь оси низшие, т.е. 2-го порядка. Естественно, имеется некоторое количество вариантов инверсионности. Оказывается (это получается из соответствующих решений задачи Шёнфлиса), что при наличии одной высшей оси, которая по определению вертикальна, добавочные низшие оси могут быть только горизонтальными (перпендикулярными к высшей оси). Довольно очевидно, что при наличии высшей оси n-го порядка добавочная горизонтальная низшая ось не может быть одна: она автоматически размножается в семейство n штук таких осей, расположенных под равными углами друг к другу. Генераторов в таких группах, как правило, два: высшая ось и один представитель семейства низших осей; третьим генератором может быть инверсия. Таким образом, в группах одноосных сингоний уже может быть много направлений, в которых ориентированы элементы симметрии. Поскольку, однако, все семейство низших осей получается из одной с помощью высшей оси, то их направления можно назвать кристаллографически эквивалентными.

Последняя, седьмая сингония названа кубической. К ней отнесены все те группы, в которых имеется сразу несколько высших осей. Таких групп пять. Во всех есть четыре оси 3-го порядка (простые или инверсионные), в некоторых есть также три ортогональных оси 4-го порядка. Чтобы наглядно показать довольно-таки сложное пространственное взаиморасположение всех этих осей, удобно изображать вспомогательно фигуру куба, располагать центр точечной группы в центре куба: тогда четыре оси 3-го порядка направлены вдоль пространственных диагоналей куба, три оси 4-го порядка – вдоль его ребер, и еще могут быть шесть осей 2-го порядка – вдоль его диагоналей граней. Именно поэтому сингония названа кубической. К трем кристаллографически неэквивалентным направлениям в группах этой сингонии относятся: ребро куба, его пространственная диагональ и диагональ грани.

Набор кристаллографически неэквивалентных направлений в каждой сингонии носит название главных направлений.

Из сказанного выше, а также из рассмотрения табл.3, становится ясным термин "сингония". В пределах каждой сингонии имеется тесное родство между точечными группами, несмотря на некоторые их различия. Более глубокий смысл этот термин получит в разделе 2.

Особого внимания требует номенклатура групп, т.е. их символы, новые и старые.

Номенклатура Шёнфлиса. Если в группе имеется лишь одна ось поворота n-го порядка, то символом служит C_n (группы C_1, C_2, C_3, C_4, C_6). Если эта единственная ось инверсионна, то символом должно быть S_n, однако такой символ встречается редко, чаще пользуются другими, менее стандартными обозначениями: $C_i, C_s, C_{3i}, S_4, C_{3h}$.

Если в группу C_n добавлена еще горизонтальная (horizontal) плоскость $\sigma_\perp$, то символом становится C_{nh}: $C_{1h}, C_{2h}, C_{3h}, C_{4h}, C_{6h}$. Если в группу C_n добавлена вертикальная плоскость $\sigma_\parallel$ (это то же самое, что горизонтальная инверсионная ось 2-го порядка), то возникает целое семейство вертикальных плоскостей в количестве n штук, и символом возникающей группы является C_{nv}: $C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, C_{6v}$. Если к группе C_n добавляется простая горизонтальная ось $C_{2\perp}$, то рождается семейство n штук таких осей, и символом всех таких

групп служит $\mathcal{D}_n$: $\mathcal{D}_2$, $\mathcal{D}_3$, $\mathcal{D}_4$, $\mathcal{D}_6$. Если к группам $\mathcal{D}_n$ добавить еще инверсию I, то возникают группы $\mathcal{D}_{nh}$: $\mathcal{D}_{2h}$, $\mathcal{D}_{4h}$, $\mathcal{D}_{6h}$.

Простейшая группа кубической сингонии обозначена через T, так как это собственная группа симметрии тетраэдра. Она полностью состоит из простых осей. Если к ней присоединить инверсию, получается группа T_h. Наиболее высокосимметричные группы - это группы, одновременно содержащие оси 3-го и 4-го порядков. Таких групп три: T_d, O, O_h - их различие сводится к трем возможностям инверсионности осей. O - группа симметрии октаэдра, O_h - куба.

Некоторые отдельные нестандартные обозначения групп комментировать не будем. Система обозначений Шёнфлиса сложна и не очень удобна. Она постепенно вытесняется новой интернациональной.

Интернациональные символы. Они более ясны, просты, унифицированы и, что самое главное, они содержат в себе всю информацию о группе. Написание интернационального символа группы основано главным образом на двух принципах: I) символ группы составляется из последовательно написанных символов генераторов; 2) при написании символа группы надо перечислить символы элементов симметрии во всех главных направлениях. Для выполнения второго принципа иногда в символ группы сверх необходимых генераторов включены еще символы добавочных элементов, если им тоже соответствует главное направление.

Для групп с одним генератором символ совпадает с символом генератора, например: 1, 2, 3, $\bar{3}$, m, 6 и т.д. В группах, в которых наряду с осью n вторым генератором является горизонтальная плоскость $m_\perp$, оба генератора имеют одинаковую ориентацию (одно и то же главное направление). В символах таких групп косой чертой / указана перпендикулярность оси и плоскости: $2/m$, $4/m$, $6/m$, а в более сложных символах других групп $4/mmm$ и $6/mmm$ блок $4/m$ или $6/m$ относится по ориентации к одному и тому же направлению.

Для групп с пересекающимися элементами симметрии символы элементов, характеризующих симметрию в разных направлениях (главных), пишутся просто рядом: 222, $mm2$, mmm и т.д. Для определенности выбор генераторов раз навсегда уже закреплен, и символы групп никаких вариаций не допускают. Прокомментируем еще некоторые детали интернациональной символики непосредственно по сингониям.

Сказанного выше достаточно для объяснения символов триклинных и моноклинных групп. Как уже говорилось, в орторомбической сингонии главных направлений три, поэтому в символы групп должны войти три символа элементов: 222, $mm2$, mmm. Лишь в группе mmm три генератора, а в предыдущих двух группах их по два, так что третий символ не независим, но пишется для унификации.

В символах групп одноосных сингоний на первом месте указывается символ высшей оси; он служит первым генератором, он же характеризует симметрию в первом главном направлении. Если в группе в качестве второго генератора есть горизонтальная плоскость, то символ ее ставится на втором месте, причем после косой черты. Во многих одноосных группах символ группы на этом и заканчивается: 3, $4/m$, $\bar{6}$, $6/m$ и т.д. Если же при высшей оси есть семейство горизонтальных осей $2_\perp$ или вертикальных плоскостей $m_\parallel$, то их символы следуют на втором и третьем местах: 422, $3mm$, $\bar{6}2m$ и т.д. (исключение - $\bar{3}m$). Последний символ, характеризующий третье главное направление, никогда генератором не является. Его наличие объясняется следующим. При наличии высшей инверсионной оси в семействе чередуются оси $2_\perp$ и плоскости $m_\parallel$; они тем самым кристаллографически неэквивалентны - это второе и третье главные направления. Примеры: $\bar{4}2m$, $\bar{6}2m$. Для унификации с ними пишут также 422, $6mm$ и т.д., хотя тут второе и третье направление уже эквивалентны.

При написании символов кубических групп порядок следования символов элементов, т.е. главных направлений, жестко определен: ребро куба, пространственная диагональ, диагональ грани. Если в третьем направлении нет элементов, то не пишется ничего: 23, $m3$. Генераторов всюду два и лишь у группы $m3m$ их три.

В средней графе табл.3 при поэлементной записи семейств осей или плоскостей в тригональной и гексагональной сингониях употреблена не ориентация их, а просто условная символическая нумерация по порядку (номера в скобках). Делается это для простоты записи. Можно писать еще короче, например, $6 \cdot 2_\perp$, где 6 - числовой коэффициент. Такая запись семейств часто практикуется в литературе.

Термин "(орто)ромбическая" означает то, что в литературе называют иногда "орторомбическая", а иногда просто "ромбическая", это синонимы. Тригональную сингонию часто называют также ромбоэдрической (см.об этом в разделе 2).

В шёнфлисовских символах групп в скобках даны менее употребительные другие символы, которые иногда тоже встречаются.

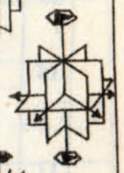
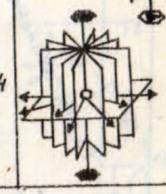
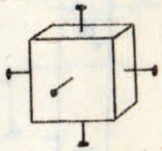
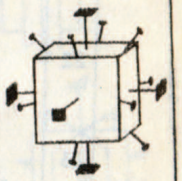
Изображения кубических групп громоздки и даны в табл.3 не полностью; их устройство аналогично другим кубическим.

Таблица 3

№	Сингония	Символ группы новый	Символ группы старый	Состав группы	g	Изображение
1	Триклинная	1	C_1	$\underset{\sim}{1}$	1	
2		$\bar{1}$	C_i	$1, \underset{\sim}{\bar{1}}$	2	
3	Моноклинная	2	C_2	$1, \underset{\sim}{2}$	2	
4		m	$C_s(C_{1h})$	$1, \underset{\sim}{m}$	2	
5		2/m	C_{2h}	$1, \underset{\sim}{2_z}, \bar{1}, \underset{\sim}{m_z}$	4	
6	(орто)ромбическая	222	D_2	$1, \underset{\sim}{2_x}, \underset{\sim}{2_y}, 2_z$	4	
7		mm2	C_{2v}	$1, \underset{\sim}{m_x}, \underset{\sim}{m_y}, 2_z$	4	
8		mmm	D_{2h}	$1, 2_x, 2_y, 2_z, \bar{1}, \underset{\sim}{m_x}, \underset{\sim}{m_y}, \underset{\sim}{m_z}$	8	
9	Тригональная (ромбоэдрическая)	3	C_3	$1, \underset{\sim}{3}, 3^{-1}$	3	
10		$\bar{3}$	$C_{3i}(S_6)$	$1, \underset{\sim}{\bar{3}}, 3^{-1}, \bar{1}, 3, \bar{3}^{-1}$	6	
11		322	D_3	$1, \underset{\sim}{3}, 3^{-1}, \underset{\sim}{2_\perp^{(1)}}, 2_\perp^{(2)}, 2_\perp^{(3)}$	6	
12		3m	C_{3v}	$1, \underset{\sim}{3}, 3^{-1}, \underset{\sim}{m_\parallel^{(1)}}, m_\parallel^{(2)}, m_\parallel^{(3)}$	6	
13		$\bar{3}m$	D_{3d}	$1, \underset{\sim}{\bar{3}}, 3^{-1}, \bar{1}, 3, \bar{3}^{-1}, \underset{\sim}{m_\parallel^{(1)}}, 2_\perp^{(1)}, m_\parallel^{(2)}, 2_\perp^{(2)}, m_\parallel^{(3)}, 2_\perp^{(3)}$	12	

Продолжение табл. 3

№	Сингония	Символ группы новый	Символ группы старый	Состав группы	g	Изображение
14	Тетрагональная	4	C_4	$1, \underset{\sim}{4_z}, 2_z, 4_z^{-1}$	4	
15		$\bar{4}$	S_4	$1, \underset{\sim}{\bar{4}_z}, 2_z, \bar{4}_z^{-1}$	4	
16		4/m	C_{4h}	$1, \underset{\sim}{4_z}, 2_z, 4_z^{-1}, \bar{1}, \bar{4}_z, \underset{\sim}{m_z}, \bar{4}_z^{-1}$	8	
17		422	D_4	$1, \underset{\sim}{4_z}, 2_z, 4_z^{-1}, \underset{\sim}{2_x}, 2_{xy}, 2_y, 2_{\bar{x}y}$	8	
18		4mm	C_{4v}	$1, \underset{\sim}{4_z}, 2_z, 4_z^{-1}, \underset{\sim}{m_x}, m_{xy}, m_y, m_{\bar{x}y}$	8	
19		$\bar{4}2m$	D_{2d}	$1, \underset{\sim}{\bar{4}_z}, 2_z, \bar{4}_z^{-1}, \underset{\sim}{2_x}, m_{xy}, 2_y, m_{\bar{x}y}$	8	
20		4/mmm	D_{4h}	$1, \underset{\sim}{4_z}, 2_z, 4_z^{-1}, 2_x, 2_{xy}, 2_y, 2_{\bar{x}y}, \bar{1}, \bar{4}_z, \underset{\sim}{m_z}, \bar{4}_z^{-1}, \underset{\sim}{m_x}, m_{xy}, m_y, m_{\bar{x}y}$	16	
21	Гексагональная	6	C_6	$1, \underset{\sim}{6_z}, 3_z, 2_z, 3_z^{-1}, 6_z^{-1}$	6	
22		$\bar{6}$	$C_{3h}(S_3)$	$1, \bar{6}_z, 3_z, m_z, 3_z^{-1}, \bar{6}_z^{-1}$	6	
23		6/m	C_{6h}	$1, \underset{\sim}{6_z}, 3_z, 2_z, 3_z^{-1}, 6_z^{-1}, \bar{1}, \bar{6}_z, \bar{3}_z, \underset{\sim}{m_z}, \bar{3}_z^{-1}, \bar{6}_z^{-1}$	12	
24		622	D_6	$1, \underset{\sim}{6_z}, 3_z, 2_z, 3_z^{-1}, 6_z^{-1}, \underset{\sim}{2_\perp^{(1)}}, 2_\perp^{(2)}, 2_\perp^{(3)}, 2_\perp^{(4)}, 2_\perp^{(5)}, 2_\perp^{(6)}$	12	

№	Сингония	Символ группы новый	Символ группы старый	Состав группы	g	Изображение
25	Гексагональная	$6mm$	C_{6v}	$1, \underset{\sim}{6_z}, 3_z, 2_z, 3_z^{-1}, 6_z^{-1}, m_{\parallel}^{(1)}, m_{\parallel}^{(2)}, m_{\parallel}^{(3)}, m_{\parallel}^{(4)}, m_{\parallel}^{(5)}, m_{\parallel}^{(6)}$	12	
26		$\bar{6}2m$	D_{3h}	$1, \underset{\sim}{\bar{6}_z}, 3_z, m_z, 3_z^{-1}, \bar{6}_z^{-1}, 2_{\perp}^{(1)}, m_{\parallel}^{(1)}, 2_{\perp}^{(2)}, m_{\parallel}^{(2)}, 2_{\perp}^{(3)}, m_{\parallel}^{(3)}$	12	
27		$6/mmm$	D_{6h}	$1, \underset{\sim}{6_z}, 3_z, 2_z, 3_z^{-1}, 6_z^{-1}, \bar{1}, \bar{6}_z, \bar{3}_z, \underset{\sim}{m_z}, \bar{3}_z^{-1}, \bar{6}_z^{-1}, 2_{\perp}^{(1)}, 2_{\perp}^{(2)}, 2_{\perp}^{(3)}, 2_{\perp}^{(4)}, 2_{\perp}^{(5)}, 2_{\perp}^{(6)}, m_{\parallel}^{(1)}, m_{\parallel}^{(2)}, m_{\parallel}^{(3)}, m_{\parallel}^{(4)}, m_{\parallel}^{(5)}, m_{\parallel}^{(6)}$	24	
28	Кубическая	23	T	$1, \underset{\sim}{2_x}, 2_y, 2_z, \underset{\sim}{3_{111}}, 3_{111}^{-1}, 3_{\bar{1}11}, 3_{\bar{1}\bar{1}1}^{-1}, 3_{\bar{1}\bar{1}1}, 3_{1\bar{1}1}^{-1}, 3_{11\bar{1}}, 3_{11\bar{1}}^{-1}$	12	
29		$m3$	T_h	$1, 2_x, 2_y, 2_z, \bar{1}, \underset{\sim}{m_x}, m_y, m_z, 4\cdot\underset{\sim}{3}, 4\cdot 3^{-1}, 4\cdot\bar{3}, 4\cdot\bar{3}^{-1}$	24	
30		$\bar{4}3m$	T_d	$1, \underset{\sim}{\bar{4}_x}, 2_x, \bar{4}_x^{-1}, \bar{4}_y, 2_y, \bar{4}_y^{-1}, \bar{4}_z, 2_z, \bar{4}_z^{-1}, 4\cdot\underset{\sim}{3}, 4\cdot 3^{-1}, m_{xy}, m_{\bar{x}y}, m_{xz}, m_{\bar{x}z}, m_{yz}, m_{\bar{y}z}$	24	
31		432	O	$1, \underset{\sim}{4_x}, 2_x, 4_x^{-1}, 4_y, 2_y, 4_y^{-1}, 4_z, 2_z, 4_z^{-1}, 4\cdot\underset{\sim}{3}, 4\cdot 3^{-1}, 2_{xy}, 2_{\bar{x}y}, 2_{xz}, 2_{\bar{x}z}, 2_{yz}, 2_{\bar{y}z}$	24	
32		$m3m$	O_h	$1, 4_x, 2_x, 4_x^{-1}, 4_y, 2_y, 4_y^{-1}, 4_z, 2_z, 4_z^{-1}, 4\cdot\underset{\sim}{3}, 4\cdot 3^{-1}, 6\cdot 2, \bar{1}, \bar{4}_x, \underset{\sim}{m_x}, \bar{4}_x^{-1}, \bar{4}_y, m_y, \bar{4}_y^{-1}, \bar{4}_z, m_z, \bar{4}_z^{-1}, 4\cdot\bar{3}, 4\cdot\bar{3}^{-1}, 6\cdot\underset{\sim}{m}$	48	

§ 13. Подгрупповые связи точечных групп

Подгруппа – это часть группы, для которой тоже выполнены все групповые постулаты. Пример: в группе $1, 2_z, \bar{1}, m_z$ часть $1, 2_z$ тоже является группой. Тогда говорят, что точечная группа 2 является подгруппой точечной группы $2/m$.

Рассматривая в табл.3 точечные группы в пределах каждой выбранной сингонии, легко увидеть, что перечисление групп ведется от простых групп к более сложным. Последняя группа каждой сингонии включает в себя одновременно все те элементы, которые встречались ранее во всех предыдущих группах данной сингонии. Такие максимальные семь групп в семи сингониях называются голоэдрическими. Все группы данной сингонии являются подгруппами голоэдрической.

Рассматривая таблицу 3 в целом, можно видеть, что все точечные группы, кроме гексагональных, являются подгруппами одной и той же точечной группы $m3m - O_h$ – голоэдрической группы кубической сингонии, состоящей из 48 элементов. Если все эти 48 элементов условно пронумеровать в определенном порядке и обозначить через $h_1 - h_{48}$, то легко в этих обозначениях записать состав любой точечной группы указанных шести сингоний. Именно этот смысл имели обозначения, введенные выше в таблице 2 матриц элементов.

Исключение составляют группы гексагональной сингонии. Все они являются подгруппами голоэдрической гексагональной группы $6/mmm - D_{6h}$ с 24 элементами, которые мы обозначим $H_1 - H_{24}$. В этих обозначениях можно записать не только все остальные гексагональные группы, но и группы всех низших (и тригональной) сингоний, которые также являются подгруппами группы $6/mmm - D_{6h}$.

Таким образом, все 32 точечные группы оказываются связанными друг с другом подгрупповыми связями. У всей этой схемы соподчинения есть два начала: кубическое ($m3m$) и гексагональное ($6/mmm$). Они независимы, друг другу не подчинены.

Подгрупповые связи групп симметрии кристаллов имеют большое значение в физике твердого тела, особенно в теории разнообразных фазовых переходов, в рентгеноструктурном анализе, в нейтронографии и т.д.

На этом заканчивается теория точечных групп – групп, составленных из закрытых элементов симметрии.

РАЗДЕЛ 2. РЕШЕТКИ КРИСТАЛЛОВ

§ I4. Трансляционные группы

В этом разделе рассматриваются групповые совокупности, которые составлены из одних только чистых трансляций.

Трансляция $\vec{t}$ мыслится как перенос на вектор $\vec{t}$. Кристалл, совмещающийся с собой при трансляциях $\vec{t}_1$ и $\vec{t}_2$, конечно совмещается и при трансляции $\vec{t}_1+\vec{t}_2$. Тем самым выполняется первый групповой постулат и видно, что роль операции умножения играет здесь векторное сложение по правилу параллелограмма. Роль единичного элемента играет трансляция на нуль-вектор. Роль элемента, обратного трансляции $\vec{t}$, играет трансляция на вектор $-\vec{t}$, которая тоже есть.

Выписать трансляционную группу поэлементно, как для точечных групп, невозможно, так как она бесконечна. Описывая ту или иную трансляционную группу T, достаточно говорить лишь о ее генераторах; роль генераторов играют три кратчайшие некомпланарные трансляции $\vec{t}_1, \vec{t}_2, \vec{t}_3$. Параллелепипед, построенный на векторах $\vec{t}_1, \vec{t}_2, \vec{t}_3$, назовем элементарным параллелепипедом повторяемости $\mathcal{P}$. Трансляционная группа T задана, если известно взаимное расположение и длина генераторов $\vec{t}_1, \vec{t}_2, \vec{t}_3$, т.е. если известны длины ребер и углы параллелепипеда $\mathcal{P}$.

§ I5. Сингонии

С самого начала следует определить, какие трансляционные группы мы будем считать различными. Удобно, прежде всего, классифицировать трансляционные группы по их собственной симметрии. Для этого будем задавать ту точечную группу G_t, которая совмещает всю бесконечную сетку трансляций саму с собой. Так например, если орты $\vec{t}_1, \vec{t}_2, \vec{t}_3$ взаимно перпендикулярны, то вся бесконечная трансляционная группа (и ее полномочный представитель – параллелепипед $\mathcal{P}$) совмещается с собой при вращениях на 180^0 вокруг осей, направленных по ортам $\vec{t}_1, \vec{t}_2, \vec{t}_3$. Если же орты составляют общего вида косоугольный параллелепипед, то у такой трансляционной группы указанных поворотов нет. Если $\vec{t}_1, \vec{t}_2, \vec{t}_3$ не только ортогональны, но еще и равны по длине, то симметрия трансляционной группы будет еще выше – она совпадает с голоэдрической кубической группой O_h.

Итак, прежде всего будем характеризовать трансляционные группы их симметрией. Если у двух трансляционных групп T_1 и T_2 одна и та же группа симметрии G_t, то говорят, что группы T_1 и T_2 принадлежат к одной сингонии. Таким образом, под <u>сингонией</u> (или <u>кристаллической системой</u>) понимают совокупность всех трансляционных групп, а также кристаллов, имеющих одну и ту же группу G_t. При одинаковой G_t трансляционных групп T может быть несколько, они различаются еще по иному признаку (см. ниже). Покажем, что все трансляционные группы распределяются по 7 различным сингониям, т.е. существует всего 7 возможных групп G_t. Очевидно, что в собственной симметрии трансляционной группы есть инверсия – в вершинах параллелепипедов или в их центрах. Стало быть, G_t обязательно содержит $\bar{1}$. Из 32 точечных групп (табл.3) лишь II содержат инверсию:

$$\bar{1},\ 2/m,\ mmm,\ \bar{3},\ \bar{3}m,\ 4/m,\ 4/mmm,\ 6/m,\ 6/mmm,\ m3,\ m3m.$$

Существует следующая теорема (доказательство ее здесь опущено): если G_t содержит ось n-го порядка с $n>2$, то в G_t автоматически входит также и семейство вертикальных плоскостей в количестве n штук, так что вместе с подгруппой C_n в G_t входит подгруппа C_{nv}. Из рисунков различных по симметрии параллелепипедов нетрудно наглядно убедиться в этом.

Из II выписанных выше групп лишь 7 удовлетворяют указанному требованию. Они и только они могут являться собственными группами симметрии G_t трансляционной группы:

$$\bar{1},\ 2/m,\ mmm,\ \bar{3}m,\ 4/mmm,\ 6/mmm,\ m3m.$$

Другими словами, существует всего 7 трансляционных групп, различающихся по своей симметрии, существует 7 сингоний.

Выписанные 7 точечных групп совпадают (см. табл.3) с голоэдрическими точечными группами соответственно семи сингоний. Таким образом, понятие сингонии означает, с одной стороны, тип поворотной симметрии кристалла, с другой – тип трансляционной симметрии.

Дальнейшее различение трансляционных групп между собой при фиксированной их симметрии G_t определяется следующим принципом: две трансляционные группы различны, если невозможна перестройка одной из них в другую непрерывной деформацией при сохранении в каждый момент перестройки симметрии G_t. Как будет видно ниже, при семи различных группах симметрии G_t существует I4 различных (топологически различных) трансляционных групп T.

§ 16. Построение решеток

Если при изображении трансляционной группы не рисовать векторов $\vec{t}$, а рисовать кружочками лишь концы этих векторов (при заданном начале отсчета), то всякой трансляционной группе соответствует определенная трехмерно-периодическая сетка точек. Она называется решеткой. В дальнейшем вместо термина "трансляционная группа" мы будем употреблять термин "решетка".

Для выводимых трансляционных групп (решеток) существуют вполне определенные символы. Так же, как для точечных групп, имеется два типа символов - новые и старые.

Старый символ состоит из буквы Γ с нижним индексом, обозначающим сингонию, т.е. симметрию решетки. Для последовательных семи сингоний выбраны такие нижние индексы: tr, m, o, rh, q, h, c (o - от *orthorhombic*, rh - от *rhombohedral*, q - от *quadratic*, c - от *cubic*). Верхним индексом маркируются решетки в пределах фиксированной сингонии (см. ниже).

Новый символ состоит из интернационального символа точечной группы G_t данной сингонии, а перед ним буквой (P, A, B, C, F или I) маркируются различные решетки в пределах данной сингонии.

Вывод решеток начинается с того, что надо нарисовать 7 различных по симметрии (по группе G_t) параллелепипедов (см. рис.6).

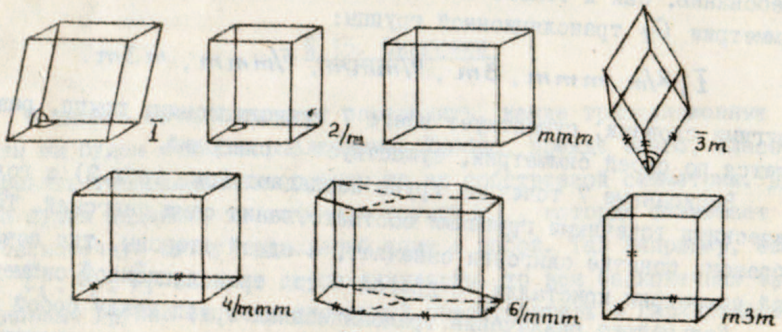


Рис.6

В гексагональной сингонии есть аномалия: параллелепипеда с симметрией $6/mmm$ не существует. Вспоминаем, что группой G_t называется группа симметрии всей бесконечной решетки. Такая бесконечная сетка с симметрией $6/mmm$ существует, а в качестве ее наименьшей ячейки

надо брать не параллелепипед, а утроенного объема гексагональную призму, составленную из трех параллелепипедов (см. рис.6). На рисунке углы, не равные 90^0 (или 120^0 в гексагональной сингонии), помечены дужкой. Указаны также равные между собой ребра ячеек.

Второй этап вывода решеток состоит в том, чтобы проанализировать возможные внутренние различия решеток внутри сингоний.

Рассмотрим две сетки точек (для простоты взяты двумерные примеры, а не трехмерные) - см. рис.7. Обе они, очевидно, обладают

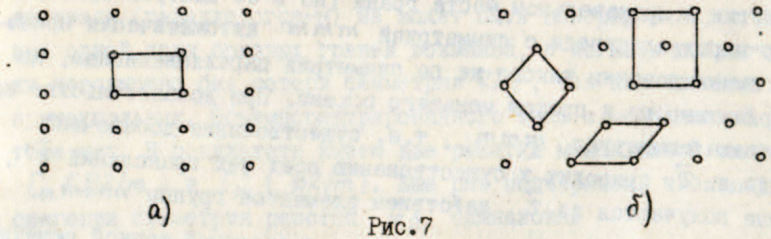


Рис.7

осями симметрии 2_x, 2_y, 2_z, инверсией $\bar{1}$, т.е. орторомбичны по симметрии. Но для левой сетки (рис.7а) наименьший параллелепипед $\mathcal{P}$ действительно обладает этой симметрией, а для правой (рис.7б) он косоуголен. В то же время нетрудно построить (рис.7б) параллелепипед чуть большего объема, который уже прямоуголен и тем самым отвечает симметрии, имеющейся во всей бесконечной сетке точек. Таким образом, для решеток с симметрией G_t не обязательно наименьший параллелепипед обладает той же симметрией. В итоге симметрия одна, а решеток две, и они топологически различны.

Назовем параллелепипед, построенный на самых коротких некомпланарных трансляциях $\vec{t}_1$, $\vec{t}_2$, $\vec{t}_3$, примитивным. Если он уже обладает симметрией решетки G_t, то незачем рассматривать параллелепипеды большего объема. Такую решетку обозначим буквой P, причем неважно, о какой сингонии идет речь. Внутри такого параллелепипеда нет точек решетки - они находятся только в его вершинах. Но если примитивный параллелепипед не обеспечивает симметрию G_t, надо строить нужный по симметрии параллелепипед уже не на кратчайших трансляциях. Тогда внутри него есть добавочные точки решетки.

Нетрудно показать (полное доказательство здесь опущено), что если при соблюдении симметрии G_t выбирать параллелепипед именно наименьшим, то добавочные точки решетки могут располагаться только либо в центрах граней параллелепипеда, либо в центре его объема.

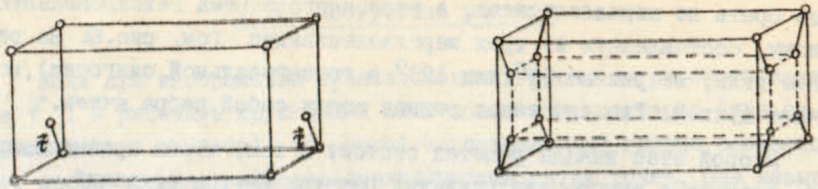


Рис.8

Для примера на рис.8 показано, что существование добавочной точки решетки в произвольном месте грани (не в ее центре) прямоугольного параллелепипеда с симметрией mmm автоматически приводит к существованию такого же по симметрии параллелепипеда, но уже примитивного и притом меньшего объема. При доказательстве использована симметрия mmm, т.е. существование добавочной трансляции $\vec{\tau}$ приводит к существованию всех тех трансляций $\vec{\tau}'$, которые получаются из $\vec{\tau}$ действием элементов группы mmm.

Если некоторая грань центрирована добавочной точкой решетки, то, естественно, центрирована и противоположная грань, отстоящая от первой на период решетки. Может оказаться, что центрирована лишь одна пара граней, а две пары - нет. Такие решетки называются базоцентрированными, и их принято обозначать буквами A, B, C - в зависимости от того, какая именно пара граней центрирована. Если центрированы две пары граней, то автоматически центрирована и третья, так как $\frac{1}{2}(\vec{a}+\vec{b})+\frac{1}{2}(\vec{b}+\vec{c})=\frac{1}{2}(\vec{a}+\vec{c})+\vec{b} \Rightarrow \frac{1}{2}(\vec{a}+\vec{c})$. Решетка, для которой все грани центрированы, называется гранецентрированной и обозначается F (от *Fläche* - грань (нем.)). Наконец, решетка с центровкой объема называется объемноцентрированной и обозначается I (от *Innenzentrierte* - внутрицентрированный (нем.)). Решеток с одновременной центровкой граней и объема нет - это можно показать рисунком, подобным рис.8. Обозначение типов решеток буквами P, C (A, B), F или I входит в новую систему обозначений решеток (см. выше). В старой системе обозначений центровка указывается верхним индексом у буквы Γ: индекс отсутствует, если решетка примитивна, а базо-, гране- и объемноцентрированные решетки отмечаются индексами соответственно b (*base*), f (*face* - грань), v (*volume* - объем (англ.)).

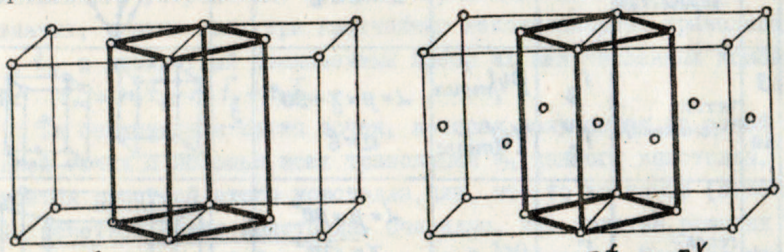
Таким образом, вывод всех решеток состоит в том, чтобы при каждой данной симметрии решетки, т.е. сингонии, рассмотреть все

типы центровки. Это не значит, что все эти типы существуют в каждой сингонии.

В триклинной сингонии существует лишь одна решетка типа P, так как любая добавочная точка решетки может быть "изгнана" из параллелепипеда надлежащим перевыбором его ребер без потери симметрии $\bar{1}$, а два произвольных косоугольных параллелепипеда могут непрерывной деформацией переводиться друг в друга без потери симметрий $G_t=\bar{1}$.

По той же причине нижняя грань моноклинного прямого параллелепипеда (параллелограмм) не может быть центрирована, а центровка одной пары боковых граней возможна, и изгнать добавочную точку невозможно без потери симметрии $2/m$, так как боковая грань - прямоугольник. Объемноцентрированного типа в моноклинной сингонии тоже нет. В результате имеем две решетки моноклинной сингонии - Γ_m ($P2/m$) и Γ_m^b ($B2/m$). Еще раз подчеркнем, что в пределах сингонии симметрия решеток G_t одинакова.

Все четыре типа центровки встречаются только в орторомбической сингонии. В тригональной и гексагональной есть только примитивный тип P. Рис.9 иллюстрирует сводимость базоцентрированного типа к примитивному и гранецентрированного - к объемноцентрированному для тетрагональной сингонии. Новая ячейка (показана жирными линиями) меньше исходной, а ее симметрия та же: $4/mmm$.



$\Gamma_q^b \to \Gamma_q$ Рис.9 $\Gamma_q^f \to \Gamma_q^v$

§ 17. Описание решеток кристаллов

В табл.4, которая по устройству подобна табл.3 для точечных групп, дано полное описание всех 14 возможных в кристаллах решеток (трансляционных групп).

Шесть величин α, β, γ, a, b, c, характеризующие парал-

Таблица 4

№	Сингония	Символ старый	Символ новый	Описание решетки	S	Ячейка Браве
1	триклинная	Γ_{tr}	$P\bar{1}$		6	
2	моноклинная	Γ_m	$P2/m$	$\alpha=\beta=90^\circ$	4	
3		Γ_m^b	$B2/m$			
4	(орто) ромбическая	Γ_o	$Pmmm$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	3	
5		Γ_o^b	$Cmmm$			
6		Γ_o^f	$Fmmm$			
7		Γ_o^v	$Immm$			
8	тригональная (ромбо-эдрическая)	Γ_{rh}	$R\bar{3}m$	$\alpha=\beta=\gamma$ $a=b=c$	2	
9	тетра-гональная	Γ_q	$P4/mmm$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ $a=b$	2	
10		Γ_q^v	$I4/mmm$			
11	гекса-гональная	Γ_h	$P6/mmm$	$\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$ $a=b$	2	
12	кубическая	Γ_c	$Pm3m$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ $a=b=c$	1	
13		Γ_c^f	$Fm3m$			
14		Γ_c^v	$Im3m$			

лелепипед, называются параметрами решетки. Точнее, параметрами они считаются только тогда, когда их значения не обусловлены симметрией, а значит требуют своего измерения. Поэтому говорят, что у кубических решеток всего один параметр - ребро куба (все ребра одинаковы, а углы здесь прямые). Все шесть величин являются параметрами только в триклинной сингонии. В средней графе табл.4 дано описание параметров для каждой решетки, а в графе S - их число.

Название сингонии "триклинная" происходит от того, что решетку характеризуют три угла α, β, γ (*klinos* - наклон (греч.). То же происхождение имеет название "моноклинная": к параметрам моноклинной решетки принадлежит лишь один угол γ. Сингонию орторомбическую следовало бы назвать просто ортогональной, а ромбичность имеется лишь у граней внешних форм свободно растущих монокристаллов этой сингонии. Типичный для тригональной сингонии параллелепипед с равными ребрами и равными углами носит в геометрии название ромбоэдра, и это объясняет дублирующее название сингонии. Остальные названия сингоний ясны.

§ 18. Трансляционные характеристики кристалла

Любой кристалл, независимо от сложности его состава и пространственного устройства, обладает трансляционной периодичностью, а значит, у него есть три кратчайшие некомпланарные трансляции $\vec{t}_1$, $\vec{t}_2$, $\vec{t}_3$ и дискретный бесконечный набор их целочисленных комбинаций: $\vec{t}_n = n_1\vec{t}_1 + n_2\vec{t}_2 + n_3\vec{t}_3$.

Та бесконечная сетка точек, которая получается из одной исходной точки с помощью всех трансляций $\vec{t}_n$ данного кристалла, называется решеткой этого кристалла, или, что то же самое (синонимы), решеткой Браве кристалла. Очевидно, что понятие решетки Браве не исчерпывает всей кристаллической структуры. Так, например, кристалл может быть сложным по составу, т.е. может содержать несколько химических сортов атомов, а атомы разного сорта не могут быть трансляционно связаны. Поэтому "решетка кристалла" - понятие абстрактное, геометрическое, вспомогательное.

Если за исходную точку взять один из атомов кристалла и построить из него решетку Браве (см. рис.10), то в общем случае останутся еще атомы, не охваченные этой сеткой. Выберем за исходную точку один из них и снова проделаем ту же процедуру - полу-

чим вторую решетку Браве, идентичную первой по своей геометрии. Проделывая процедуру до тех пор, пока все атомы кристалла не войдут в какую-либо решетку Браве, получим вывод: кристаллическая структура представляет собой в общем случае совокупность некоторого количества идентичных решеток Браве, вдвинутых одна в другую и имеющих различные начала отсчета. На рис.10 приведен абстрактный пример кристалла, состоящего из трех решеток Браве. В частности, может оказаться, что кристаллическая структура состоит всего лишь из одной решетки Браве; это может быть, конечно, только для кристаллов чистых элементов, да и то не любых (ОЦК- или ГЦК-металлы и др.).

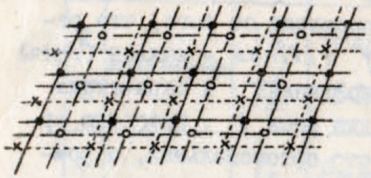


Рис.10

Важным понятием является также понятие ячейки Браве. Это элементарный параллелепипед решетки Браве, выбор которого однозначен и регламентируется следующими тремя жесткими правилами:

1. Ячейка Браве как конечная фигура должна обладать голоэдрической группой симметрии той сингонии, к которой относится кристалл.

2. При соблюдении первого условия число прямых углов в ячейке должно быть максимальным.

3. При соблюдении первых двух условий объем ячейки Браве должен быть минимальным.

Таким образом, в бесконечной пространственной решетке ячейка Браве - это не просто минимальный параллелепипед повторяемости. Требование минимальности объема, конечно, есть, но оно подчинено еще более главному требованию, а именно требованию симметрии ячейки. Именно поэтому рассматриваются непримитивные ячейки: базо-, гране- и объемноцентрированные. Последняя графа табл.4 содержит как раз изображения ячеек Браве для всех 14 решеток Браве. В гексагональной сингонии первое требование дает в качестве ячейки не параллелепипед, а шестигранную призму (решетка при этом примитивна и имеет символ P).

Наконец, для описания реальной структуры кристалла важно еще одно понятие. Элементарной ячейкой кристалла называется часть его в габаритах ячейки Браве. Если кристалл имеет сложный состав, т.е. если он состоит из нескольких решеток Браве, то внутрь элементарной ячейки попадают атомы разных сортов, разных решеток Браве.

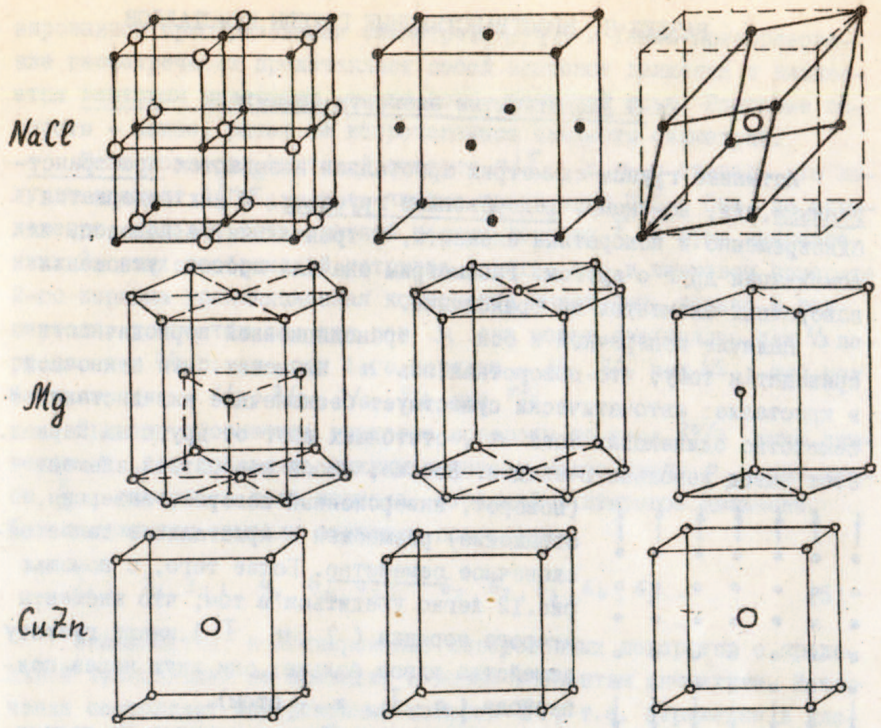


Рис.11

На рис.11 даны три примера структур конкретных кристаллов. Для каждого кристалла даны три рисунка: его элементарной ячейки (слева), его ячейки Браве (в середине) и его примитивной ячейки (справа), построенной на кратчайших трансляциях, т.е. без учета требования симметрии.

Примечание. В литературе по физике твердого тела, особенно в тех главах, которые непосредственно не связаны с симметрией кристалла, довольно часто термин "элементарная ячейка" фактически означает просто наименьшую по объему, т.е. примитивную. В работах, в которых симметрия существенна, такое смешение понятий недопустимо.

§ 19. Открытые элементы симметрии

Истинные группы симметрии кристаллов называются пространственными, или, по-иному, федоровскими группами. В них содержатся одновременно и поворотные элементы, и трансляции, и, наконец, их комбинации друг с другом. Рассмотрим сначала процесс умножения поворотных элементов на трансляции.

Наличие поперечной к оси n трансляционной периодичности приводит к тому, что поворотная ось n не может быть одиночной в кристалле: автоматически существует бесконечное эквидистантное семейство одинаковых осей n, отстоящих друг от друга на период. Этот вывод довольно очевиден. Вообще, любой поворотный элемент (поворот, инверсионный поворот, инверсия, отражение) размножен в кристалле в такое бесконечное семейство. Более того, с помощью рис.12 легко убедиться в том, что элементы второго порядка (2, m, $\bar{1}$) имеют густоту семейства вдвое больше: они идут через полпериода (o - $\bar{1}$, • - атом).

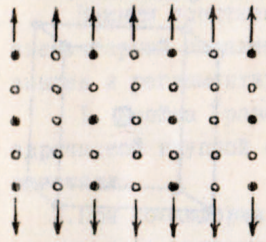


Рис.12

Итак, при умножении поворотов на поперечные трансляции не получается каких-либо новых типов элементов симметрии.

Умножим теперь поворот n на продольную трансляцию $\vec{t}_{\parallel}$. Тривиальной комбинацией такого сорта является произведение отдельно существующей в кристалле оси n и отдельно существующей трансляции $\vec{t}_{\parallel}$. Но у кристаллов могут быть (и очень часто есть) не столь тривиальные комбинированные преобразования. Именно комбинированное преобразование $n|\vec{t}_{\parallel}$ может быть у кристалла, а отдельно n и отдельно $\vec{t}_{\parallel}$ при этом может и не быть. На рисунке 13 дан пример такого атомного устройства: кристалл не совмещается сам с собой при повороте вокруг оси z на 90° или при трансляции на $c/2$, но он совмещается с собой при комбинированном преобразовании симметрии $4_z|\frac{1}{2}\vec{c}$. Такое преобразование геометрически представляет собой винтовое движение и называется винтовым поворотом, а его ось - винтовой осью. Винтовые повороты - новые, ранее не встречавшиеся элементы симметрии.

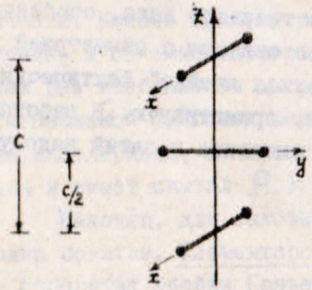


Рис.13

Если возвести винтовой поворот $n|\vec{t}_{\parallel}$ в n-ю степень, то получим элемент $1|n\cdot\vec{t}_{\parallel}$, т.е. чистую трансляцию $n\cdot\vec{t}_{\parallel}$. Она, по определению, обязана быть кратной целому периоду $\vec{\tau}$ в этом направлении. Из этих соображений нетрудно понять, что в винтовом повороте 2-го порядка трансляционная компонента может быть только в полпериода; точно так же для оси 3 она может составлять или $1/3$ периода, или $2/3$; для оси 4-го порядка - $1/4$, $2/4$ или $3/4$; для оси 6-го порядка - $1/6$, $2/6$, $3/6$, $4/6$ или $5/6$.

Принято обозначать винтовые повороты на угол $2\pi/n$ тоже символом n, но добавлять нижним индексом целое число p, так чтобы $\frac{p}{n}$ равнялось доле периода, входящей в винтовое движение. Так появляются символы винтовых поворотов:

$$2_1;\quad 3_1, 3_2;\quad 4_1, 4_2, 4_3;\quad 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5. \qquad (5)$$

Оказывается, комбинирование инверсионных поворотов с продольной трансляцией не приводит к новым элементам симметрии. Исключение составляет инверсионный поворот $\bar{2}$, т.е. отражение в плоскости m. Трансляция $\vec{t}_{\perp}$, перпендикулярная к плоскости m, размножает ее в бесконечное семейство плоскостей с густотой в полпериода, а трансляция $\vec{t}_{\parallel}$ может участвовать в комбинированном преобразовании $m|\vec{t}_{\parallel}$, которое называется скользящим отражением. Сама плоскость тогда называется плоскостью скольжения. Поскольку $(m|\vec{t}_{\parallel})^2 = 1|2\cdot\vec{t}_{\parallel}$, то трансляционная компонента $\vec{t}_{\parallel}$ может быть только половиной разрешенной целой трансляции. На рис.14 дан пример кристалла, обладающего плоскостью скользящего отражения.

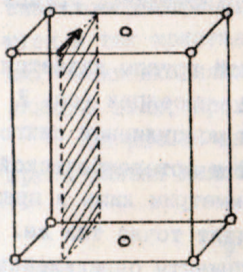


Рис.14

В зависимости от того, куда направлена компонента $\vec{t}_{\parallel}$ (относительно ребер a, b, c ячейки), скользящая плоскость имеет разные символические обозначения. Вместо символа m возникают символы:

a, b, c, если $\vec{t}_{\parallel} = \frac{1}{2}\vec{a}$ (или $\frac{1}{2}\vec{b}$, $\frac{1}{2}\vec{c}$),

n, если $\vec{t}_{\parallel} = \frac{1}{2}(\vec{a}+\vec{b})$ (или $\frac{1}{2}(\vec{a}+\vec{c})$, $\frac{1}{2}(\vec{b}+\vec{c})$), (6)

d, если $\vec{t}_{\parallel} = \frac{1}{4}(\vec{a}+\vec{b})$ (или $\frac{1}{4}(\vec{a}+\vec{c})$, $\frac{1}{4}(\vec{b}+\vec{c})$).

Плоскость типа d встречается довольно редко – в тех кристаллах, ячейка Браве которых имеет центрированную грань (базо- или гранецентрированные решетки, причем только в тетрагональной и кубической сингониях), пусть для определенности это будет грань C. Тогда имеется самостоятельная трансляция $\frac{1}{2}(\vec{a}+\vec{b})$, а ее половина $\frac{1}{4}(\vec{a}+\vec{b})$ может входить в качестве $\vec{t}_{\parallel}$ в скользящее отражение. Обозначение d происходит от *diamond* – алмаз (англ.), так как такая плоскость встречается в структуре алмаза.

Набор новых, т.е. открытых элементов (5) и (6) существенно расширяет перечень возможных элементов симметрии кристаллов. Поэтому возрастает и число групп: пространственных групп 230, тогда как из закрытых элементов возникало лишь 32 точечные группы, а из чистых трансляций – лишь 14 трансляционных групп (решеток). Все 230 пространственных групп выведены в 1891-1892 гг. Е.С.Федоровым и А.Шёнфлисом.

§ 20. Изображения пространственных групп

Пространственная группа – это некоторое пространственное сочетание осей, винтовых осей, плоскостей, плоскостей скольжения, которые в общем случае уже не пересекаются в одной точке, как в точечной группе. Все они присутствуют в пространственной группе в виде бесконечных семейств.

Одним из способов задания пространственной группы является ее изображение. Принято рисовать ее в виде z-проекции (ось z направлена вдоль выделенной оси в одноосных и моноклинной сингониях, вдоль ребра ячейки Браве – в кубической и орторомбической сингониях). Достаточно нарисовать элементы симметрии лишь в пределах одной ячейки Браве, соседние ячейки выглядят точно так же.

При изображении пространственных групп приняты определенные геометрические образы осей и плоскостей. Основные из них даны на рис.15, их вид зависит от ориентации (слева – вертикальные элементы, справа – горизонтальные). Существуют также образы осей и плоскостей, идущих наклонно к листу – для кубической сингонии.

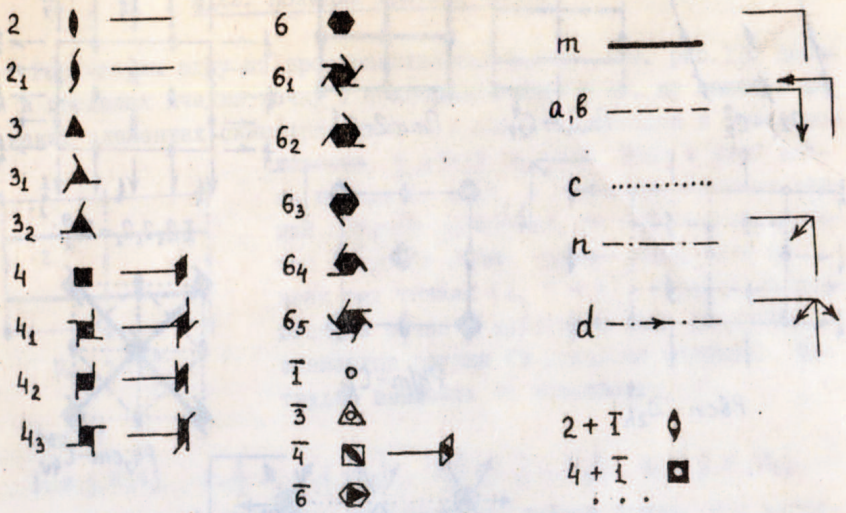


Рис.15

В изображении групп начало координат обычно находится в верхнем левом углу рисунка, ось x направлена вниз, ось y – вправо, ось z – на нас. Тонкая линия показывает габариты ячейки. Если элемент симметрии приподнят над дном ячейки, т.е. над плоскостью листа, то рядом с его изображением указывается его высота в долях периода по оси z. При этом из семейства горизонтальных элементов показан лишь первый, самый нижний представитель.

Пары осей 3_1 и 3_2, 4_1 и 4_3, 6_1 и 6_5, 6_2 и 6_4 называются энантиоморфными (друг другу). Это "левые" и "правые" оси. Они имеются в тех кристаллах, которые могут встречаться в "левых" и "правых" модификациях и обладают способностью вращать плоскость поляризации волн, проходящих через кристалл.

На рис.16 даны изображения нескольких пространственных групп разных сингоний; рядом написаны их символы (см. ниже).

§ 21. Символы пространственных групп

Пространственные группы, так же как точечные и трансляционные, имеют свои символы, новые и старые. Интернациональный символ состоит из двух частей. В первой буквами P, C (A, B), F или

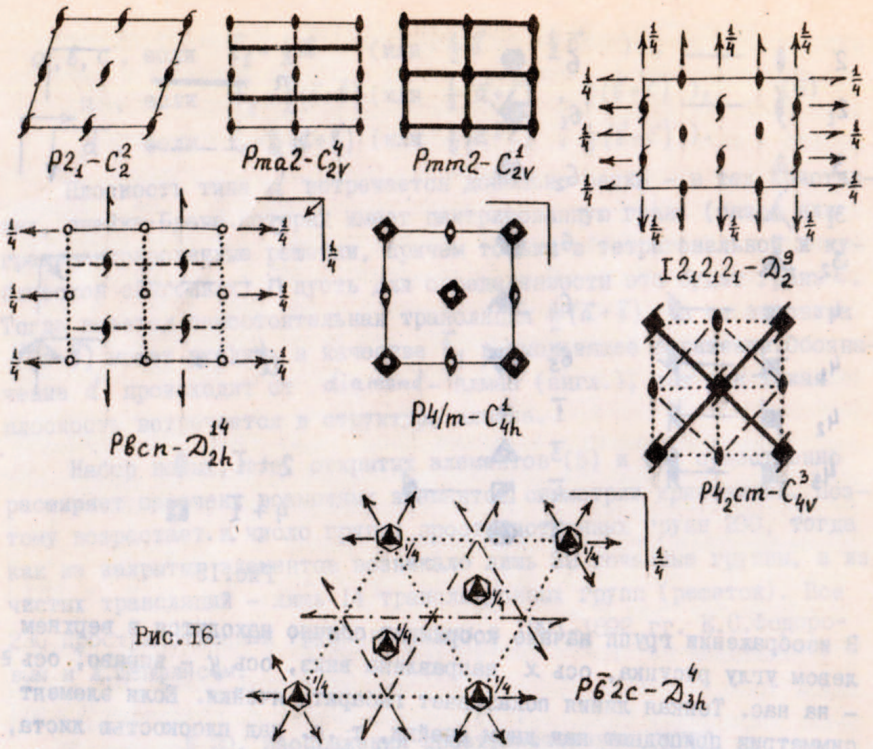


Рис.16

I указан тип центрировки решетки. Сингония же видна из второй половины символа, который по своей структуре подобен символу соответствующей точечной группы, но в нем вместо осей и плоскостей могут быть символы винтовых осей и плоскостей скольжения. Интернациональный символ несет в себе всю информацию о пространственной группе, может быть дешифрован, по нему можно восстановить рисунок группы, все ее элементы, решетку Браве и т.д.

Символ Шёнфлиса, напротив, не может быть дешифрован. В его основу положен шёнфлисовский символ соответствующей точечной группы; рядом с ним верхним индексом ставится просто порядковый номер всех по очереди пространственных групп, относящихся к выбранной точечной: $D_{2h}^1, D_{2h}^2, \ldots, D_{2h}^{28}$; $C_{4v}^1, C_{4v}^2, \ldots, C_{4v}^{12}$ и т.д. Нумерация групп не несет физического смысла. В литературе, однако, эти символы тоже часто используются.

§ 22. Позиции кратных точек

Рассмотрим одну из пространственных групп (см. рис.17). Выберем в пределах ячейки точку I с координатами x, y, z, не лежащую ни на каких элементах симметрии или, как говорят, лежащую в общем положении, в общей позиции. Если в этой точке находится атом, а кристалл обладает данной группой симметрии, то автоматически точно такие же атомы должны находиться во всех тех точках (2, 3 и 4), которые получаются из точки I действием всех различных элементов группы (в пределах ячейки). Нетрудно выписать их координаты:

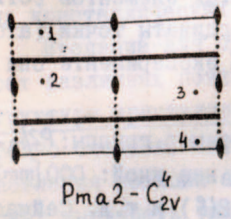


Рис.17

I. x, y, z (1). 2. $\frac{1}{2}-x, y, z$ (m_x). 3. $\frac{1}{2}+x, \bar{y}, z$ (n_y). 4. $\bar{x}, \bar{y}, z$ (2_z).

В скобках указаны элементы, производящие данную точку. Все элементы группы, действуя на исходную точку, размножают ее. Это происходит даже тогда, когда исходная точка лежит на открытом элементе симметрии. Вся совокупность возникших точек называется позицией кратных точек, а число точек - кратностью позиции, в данном случае позиции общего типа. Обозначим ее символом 4(d), где 4 - кратность.

Если исходная точка лежит на каком-нибудь закрытом элементе симметрии или на их пересечении, то говорят, что она находится в частном положении; из нее возникает позиция частного типа. Выпишем для группы $Pma2-C_{2v}^4$ по рис.17 все различные позиции частного типа; их три:

2(c): 1. $\frac{1}{4}, y, z$ (1). 2(b): I. $\frac{1}{2}\frac{1}{2}z$ (1). 2(a): I. $00z$ (1).
2. $\frac{1}{4}, \bar{y}, z$ (m_x). 2. $0\frac{1}{2}z$ (m_x). 2. $\frac{1}{2}0z$ (2_z).

Буквами (a), (b), (c) и (d) все позиции данной группы просто пронумерованы по алфавиту, начиная с позиции наименьшей кратности и кончая позицией наибольшей кратности, т.е. позицией общего типа. Ясно, что кратность частных позиций в целое число раз меньше кратности общей позиции. Это число есть порядок закрытого элемента, на котором лежит порождающая точка и который ее не размножает (или порядок точечной группы, которую образуют пересекающиеся в

этом месте закрытые элементы симметрии).

Различают позиции с тремя, двумя, одной и без степеней свободы. Точка общей позиции не имеет фиксированных координат, у нее три степени свободы x, y, z – позиция $4(d)$. Позиция $2(c)$ имеет две степени свободы y и z, так как она лежит в любой точке плоскости m_x. Позиции $2(a)$ и $2(b)$ имеют по одной степени свободы z. В группах с пересечением нескольких закрытых элементов есть позиции без степеней свободы. Варьирующиеся координаты точки (атома) в ячейке называются параметрами позиции; на эксперименте они подлежат количественному измерению.

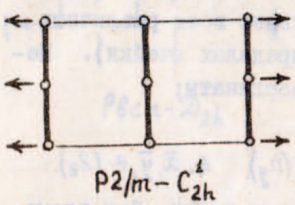


Рис.18.

На рис.18 дан еще один пример группы: $P2/m - C_{2h}^1$. Набор позиций для нее иной: 000 [mm2] – $1(a)$; $0y0$, $0\bar{y}0$ [2] – $2(b)$ и т.д. Сейчас в квадратных скобках указаны уже не размножающие элементы, а наоборот – оставляющие точку неподвижной. Та точечная группа G_{loc}, которую образуют элементы, не размножающие точку, называется группой местной симметрии позиции и имеет большой физический смысл.

В самом деле, рассмотрим атом, лежащий в позиции $1(a)$, т.е. на пересечении элементов 2_y, m_y и $\bar{1}$. Очевидно, что какие бы атомы ни окружали данный атом, их конфигурация должна иметь симметрию $2/m$, причем сказанное относится к атомам-соседям в любой координационной сфере. Для атома в позиции $2(b)$ местная симметрия G_{loc} иная: 2_y. Отсюда следует важный смысл точечных групп вообще; до сих пор они имели лишь некоторый вспомогательный формальный смысл. Во-первых, пространственная группа представляет собой совокупность различных точечных групп, расположенных в разных местах в виде определенного периодического узора. Максимальная G_{loc}, очевидно, может достигать точечной группы кристалла G_0: она располагается в том месте ячейки, где одновременно пересекаются все поворотные оси кристалла. В прочих же местах ячейки G_{loc} ниже (подгруппы точечной группы кристалла G_0, ее части). Лишь в некоторых (особых) пространственных группах есть такая частная позиция с $G_{loc} = G_0$. Пример: $Pmm2 - C_{2v}^1$ и $P4/m - C_{4h}^1$ на рис.16. Такие особые группы называются симморфными (их 73 из 230). В несимморфных группах не существует точки в ячейке, где было бы $G_{loc} = G_0$. Следует обращать особое внимание на это соотношение понятий "пространственная группа", "точечная группа" и "местная точечная группа".

Во-вторых, местная точечная группа имеет важный физический смысл симметрии действующего на данный атом кристаллического поля, создаваемого всеми другими атомами кристалла. Именно в таком кристаллическом поле происходит расщепление энергетических атомных уровней. Атомы, находящиеся в разных позициях одной и той же пространственной группы (одного и того же кристалла), находятся в разных кристаллических полях, в полях разной симметрии.

Введение для пространственных групп понятия полного набора всех различных позиций позволяет удобно и кратко характеризовать структуры кристаллов. Любая кристаллическая структура, сколько угодно сложная, есть некоторый (один из многих возможных) вариант заселения позиций атомами того или иного сорта. Запись структуры может выглядеть так: $CuSO_4 : D_{2h}^{17}$, $Cu - 4(a)$, $S - 4(b)$, $O - 16(d)$. Для количественной характеристики структуры требуется еще указать численные значения параметров позиций, если они есть ($y = 0{,}016$, $z = 0{,}380$ и т.д.), а также численные значения ребер ячейки Браве (= элементарной ячейки) в ангстремах. Из списка позиций группы практически всегда реально занято атомами лишь несколько позиций, остальные не заняты. Поэтому количество вариантов заселения очень велико, оно даже бесконечно, ибо одну и ту же позицию, если она имеет текущие параметры, можно заселять дважды и более с разными численными значениями текущих параметров. Вот почему групп симметрии кристаллов 230, а число возможных кристаллических структур гораздо больше и теоретически ничем не регламентировано вообще (исследовано к настоящему времени несколько десятков тысяч).

§ 23. Интернациональные таблицы

Наиболее полные справочные сведения по пространственным группам, по их точечным, местным и т.д. группам, по решеткам кристаллов приведены в специальном международном издании – так называемых Интернациональных таблицах (IT): *International Tables for crystallography (Birmingham, 1952)*. В 1983 г. вышло новое издание. В IT для каждой пространственной группы даны: полный и сокращенный интернациональный символ, символ Шёнфлиса, изображение группы, полный список координат точек всех позиций кратных точек группы, узор точек общей позиции в ячейке, местные точечные группы для всех позиций и другая информация. IT – справочник, но не учебник.

СОДЕРЖАНИЕ

Валентин Евстигнеевич Найш

ТЕОРИЯ СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛОВ

Учебное пособие

Редактор **Н. В. Чапаева**
Технический редактор **Э. А. Максимова**

Темплан 1986, поз. 1585

Подписано в печать 17.01.86 Формат 60 x 84 1/16. Печать плоская. Бумага для множительных аппаратов. Уч.-изд. л. 2,65. Усл. печ. л. 2,61. Тираж 500 экз. Заказ 70. Цена 15 коп.
Уральский ордена Трудового Красного Знамени государственный университет им. А. М. Горького. Свердловск, пр. Ленина, 51.

Типолаборатория УрГУ. Свердловск, пр. Ленина, 51.