

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Факультет естественных наук

С. Ф. Солодовников

**ЗАДАЧИ И МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО СТРУКТУРНОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ
И КРИСТАЛЛОХИМИИ**

Новосибирск
2013

УДК 548.3

ББК Г52

С 604

Солодовников С. Ф. Задачи и методические указания по структурной кристаллографии и кристаллохимии: Учебно-метод. пособие / Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск. 2013. 85 с.

Предлагаемые задачи и методические указания предназначены студентам-химикам 4-го курса факультета естественных наук НГУ в качестве пособия по читаемому автором спецкурсу «Основы кристаллохимии».

Более 200 задач охватывают следующие основные темы: преобразование систем кристаллографических координат; закрытые операции симметрии, точечные и пространственные группы симметрии; симметрия молекул и кристаллов; плотнейшие шаровые упаковки; координационные балансы в неорганических структурах; связи симметрии и типа структуры с составом, геометрическими особенностями строения и физическими свойствами кристаллов. Большинство задач являются оригинальными разработками автора или творческими переработками литературных материалов.

В пособии также разъяснены требования к написанию к блиц-тестов по материалам лекций, приведены методические указания к построению графиков пространственных групп и примеры решения типовых задач, даны рекомендации к плану описания произвольной структуры по ее модели. В качестве приложений для самостоятельного изучения даны сведения по теории симметрии, описания важнейших структурных типов, плотнейших шаровых упаковок и таблицы кристаллохимических радиусов.

Предлагаемые материалы могут быть полезны в качестве справочно-практических данных для студентов других факультетов, аспирантов, научных сотрудников и других специалистов, интересующихся основами структурной кристаллографии, структурного анализа и кристаллохимии.

Рецензент

д-р хим. наук Н. В. Подберезская

Учебное пособие подготовлено в рамках реализации Программы развития НИУ-НГУ

© Новосибирский государственный университет, 2013

© Солодовников С. Ф., 2013

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ГПУ – гексагональная плотнейшая упаковка,
ГЦК – гранецентрированная кубическая,
КП – координационный полиэдр,
КПУ – кубическая плотнейшая упаковка,
КЧ – координационное число,
O- и *T*-пустоты – октаэдрические и тетраэдрические пустоты ПШУ,
ОЦК – объемноцентрированная кубическая,
Пр. гр. – пространственная группа,
ПСТ – правильная система точек,
ПШУ – плотнейшая шаровая упаковка,
ТГС – точечная группа симметрии,
□ – катионная вакансия.

Предисловие

Спецкурс «Основы кристаллохимии» читается автором на Факультете естественных наук НГУ на кафедре неорганической химии и основная его цель – повысить кристаллохимическую грамотность и развить структурный стиль мышления у студентов-химиков. Важную роль в практическом усвоении материала лекций играют задачи, решаемые студентами на семинарах, в блиц-тестах, контрольных работах, домашних заданиях, а также на экзамене. Настоящее пособие содержит наряду с наиболее интересными и близкими к содержанию курса задачами по кристаллографии, отобранными из литературы, значительное число оригинальных кристаллографических и кристаллохимических задач, упражнений и методических рекомендаций по их решению, которые ранее не публиковались и не имеют аналогов в учебной литературе.

Все задачи разбиты по разделам, которые примерно соответствуют темам учебного курса. В начале каждого раздела приведены методические указания и примеры решения типовых задач, которые помогают самостоятельно решить последующие задачи. К некоторым из них в конце пособия даны ответы и указания к решению.

В качестве дополнений, разъяснений и приложений даются требования к написанию к блиц-тестов по материалам лекций, необходимые сведения об операциях, элементах и группах симметрии, ячейках Браве, правильных системах точек, методические указания к построению графиков пространственных групп, рекомендации к плану анализа произвольной структуры по ее модели, краткие описания важнейших структурных типов, плотнейших шаровых упаковок и таблицы кристаллохимических радиусов.

Примеры решений основных типов задач помогут разобраться в материале лекций и семинаров, достичь более глубокого его понимания и усвоения, а стандартные описания структур познакомят с элементами кристаллохимического анализа. Настоящее издание существенно дополняет материал ранее подготовленных автором учебно-методических пособий и по своей форме и содержанию может служить практическим руководством для учебной работы. Использование данного пособия позволит студентам не только подготовиться и успешно сдать экзамен по спецкурсу «Основы кристаллохимии», но и будет способствовать самостоятельному изучению ими структурной кристаллографии, структурного анализа и кристаллохимии.

Вполне вероятно, что некоторые разделы, рекомендации и задачи могут быть неполными, несовершенными, или содержать неточности или ошибки. Поэтому автор будет весьма признателен студентам и всем читателям за отзывы, критические замечания и предложения, которые помогут улучшить и расширить материал этого издания.

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Кристаллическая решетка, преобразования кристаллографических координатных систем

Задача 1. Найти индексы узлового ряда, проходящего через два узла кристаллической решетки с символами 101 и 111.

Решение. Семейство параллельных узловых рядов характеризуют вектором, проходящим через начало координат и ближайший узел решетки, индексы которого и являются индексами узлового ряда. Любой узел решетки определяется радиус-вектором $\mathbf{R} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$, где \mathbf{a} , \mathbf{b} и \mathbf{c} – базисные векторы, а целые числа m , n , p – индексы узла. Для двух узлов $m_1n_1p_1$ и $m_2n_2p_2$ радиусы-векторы будут $\mathbf{R}_1 = m_1\mathbf{a} + n_1\mathbf{b} + p_1\mathbf{c}$ и $\mathbf{R}_2 = m_2\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + p_2\mathbf{c}$ соответственно. Если поместить узел $m_1n_1p_1$ в начало координат, радиус-вектор узла $m_2n_2p_2$ в новой системе координат приобретет вид $\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1 = (m_2 - m_1)\mathbf{a} + (n_2 - n_1)\mathbf{b} + (p_2 - p_1)\mathbf{c}$. Следовательно, при выборе начала координат в узле 101 символ второго узла станет 010, а символ проходящего через оба узла узлового ряда будет [010].

Задача 2. Найти индексы узловой сетки, проходящей через три узла кристаллической решетки с символами 110, 101 и 011.

Решение. Уравнение любой узловой сетки имеет вид $hx + ky + lz = N$, где h , k , l – индексы Миллера плоскости, x , y , z – относительные координаты точки на плоскости, N – целое число. Подставляя в это уравнение индексы узлов из условия задачи, получим систему уравнений

$$h + k = N,$$

$$h + l = N,$$

$$k + l = N,$$

простейшее целочисленное решение которой $h = k = l = 1$, $N = 2$. Таким образом, символ плоскости будет (111), она вторая по счету от начала координат.

Задача 3. Для структуры моноклинного кристалла гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ указана объемноцентрированная ячейка (пр. гр. $I2/c$). Преобразовать эту ячейку в моноклинную базоцентрированную, записать новый символ группы и найти соответствующие преобразования осей и индексов Миллера. Дать два варианта решения.

Решение. В базоцентрированной ячейке дополнительный узел находится в центре грани AB . Для перехода в эту ячейку в качестве одной из новых осей нужно выбрать диагональ грани ac . Это можно сделать двумя способами. На *рис. 1* представлены оба варианта расположения узлов и осей в исходной и преобразованной ячейках. При переходе к новым ячейкам нужно выразить новые оси \mathbf{A} , \mathbf{B} , \mathbf{C} (базоцентрированная ячейка) как линейные векторные соотношения осей старой координатной системы \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} (объемно-

центрированная ячейка). При этом желательно сохранить ориентацию реперной тройки векторов (правую или левую). При правильном выборе новой ячейки детерминант матрицы преобразования осей старой ячейки к новой должен быть равен 1, т.е., объем ячейки и ориентация осей не изменятся. При определении индексов Миллера нужно помнить, что матрицы преобразования осей ячейки и индексов совпадают (ковариантное преобразование).

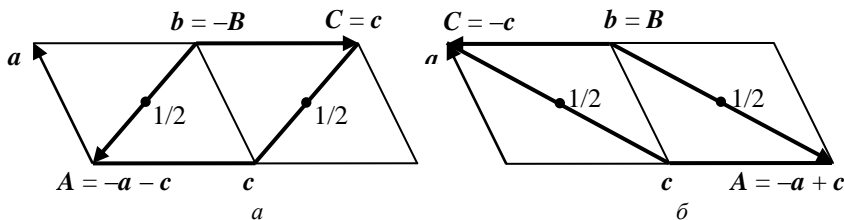


Рис. 1. Два варианта перехода от моноклинной I -ячейки (тонкие линии) к моноклинной C -ячейке (толстые линии): a – вектор A направлен по короткой диагонали грани ac ; $б$ – вектор A направлен по длинной диагонали грани ac . Оси b и B перпендикулярны плоскости чертежа.

Вариант 1. Выберем в качестве вектора A короткую диагональ грани ac (рис. 1, а). Учитывая всех перечисленные выше требования, получаем:

$$A = -a - c, B = -b, C = c,$$

детерминант матрицы перехода $-1 \ 0 \ -1 / 0 \ -1 \ 0 / 0 \ 0 \ 1$ равен 1. При переходе в новую ячейку становится центрированной грань AB (C -ячейка Браве), направление скольжения для плоскости скользящего отражения сохраняется, поэтому новый символ группы $C2/c$ (это стандартная установка этой группы симметрии). Новые индексы H, K, L получаем из исходных индексов h, k, l с помощью соотношений:

$$H = -h - l, K = -k, L = l.$$

Вариант 2. Выберем в качестве вектора A длинную диагональ грани ac (рис. 1, б). Аналогично первому варианту получаем:

$$A = -a + c, B = b, C = c,$$

детерминант матрицы перехода $-1 \ 0 \ -1 / 0 \ -1 \ 0 / 0 \ 0 \ 1$ равен 1. Как и в предыдущем случае, получаем C -ячейку Браве, а направление скольжения для плоскости сохраняется, поэтому новый символ группы также будет $C2/c$. Новые индексы H, K, L будут иметь вид:

$$H = -h + l, K = k, L = -l.$$

Несмотря на совпадение символов группы симметрии в обоих вариантах, можно сказать, что во втором из них форма ячейки менее предпочтительна, чем в первом из-за большей длины параметра a и более тупого угла моноклинности.

1.1. В кристаллической решетке с базисными векторами \mathbf{a} , \mathbf{b} и \mathbf{c} задан вектор $\mathbf{R} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$. При каких условиях прямая, параллельная этому вектору, задает направление узлового ряда?

1.2. Через две точки кристаллического пространства с координатами (x_1, y_1, z_1) и (x_2, y_2, z_2) проведена прямая. При каких условиях эта прямая параллельна одному из узловых рядов?

1.3. Каковы символы узлов, принадлежащих узловому ряду $[110]$ и ближайших к узлу 100 ?

1.4*. Найти индексы Миллера плоскости, проходящей через узлы $0\bar{1}1$, $3\bar{2}0$, $30\bar{2}$.

1.5*. Найти индексы узлов решетки, лежащих в плоскости (110) , которая проходит через начало координат.

1.6. Найти матрицу преобразования к стандартной ячейке Браве: а) осей тетрагональной C -ячейки; б) осей тетрагональной F -ячейки.

1.7. Определить матрицу преобразования осей от гексагональной примитивной ячейки к ортогональной (ортогексагональной) наименьшего объема. Каков тип ячейки Браве в новой установке и каковы параметры новой ячейки по отношению к старой?

1.8*. Найти матрицу преобразования примитивной ромбоэдрической ячейки в центрированную гексагональную. Во сколько раз новая ячейка больше старой?

1.9*. Какие символы получают в кубическом кристалле плоскости (100) , (111) , (120) , (123) , если за координатные оси принять диагонали граней кубической ячейки?

1.10. Найти примитивные элементарные ячейки для кубических гранично-объемноцентрированных ячеек, вычислить длины их ребер и углы между ними, определить объемы, установить, как преобразуются индексы плоскостей (100) , (010) , (001) , (111) и аналогичные индексы узлов.

1.11*. Расшифровка структуры гипса дала следующие параметры решетки: $a = 10,51$, $b = 15,18$, $c = 6,54 \text{ \AA}$, $\beta = 151,67^\circ$, однако форма найденной ячейки оказалась неудачной ($\beta \gg 90^\circ$). Переход к другому варианту ячейки описывается матрицей $101 / 010 / 001$. Вычислить параметры новой ячейки и координаты двух атомов кислорода, которые в исходной ячейке имеют значения: $x_1 = 0,033$, $y_1 = 0,140$, $z_1 = -0,018$; $x_2 = 0,533$, $y_2 = 0,640$, $z_2 = -0,018$.

1.12. Для кристаллов дурангита матрица перехода в новую ячейку имеет вид $001 / 010 / 101$. Найти старые символы новых осей X , Y и Z и граней (100) , (010) и (001) , а также новые символы аналогичных осей и граней.

1.13*. Ромбический кристалл приняли за моноклинный. При исправлении ошибки у граней (100) и (010) символы сохранились, а грань $(\bar{1}01)$ стала (001) . Какой символ стал у бывшей оси X и грани (121) ?

* Звездочкой помечены задачи, для которых даны ответы или указания к решению.

1.14*. Для кристаллов реалгара известны 3 установки, переход $I \rightarrow II$ описывается матрицей $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$, а переход $II \rightarrow III$ – матрицей $\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & \bar{1} \\ 0 & \bar{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$. Какой символ в установке III получают грани, обозначенные в установке I как (001), ($\bar{1}11$) и (021)?

1.15. При переходе к новой установке сильванита оси X, Y и Z получили соответственно символы $[10\bar{1}]$, $[010]$ и $[101]$, а грань (112) – символ (311). Определить матрицу преобразования к осям новой установки.

1.16. Вычислить матрицу преобразования осей от аспекта с пр. гр. $P2_1/c$ к установке с пр. гр. $P2_1/n$. Дать два варианта решения.

1.17. Для арагонита установлена пр. гр. $Pm\bar{c}n$. Получить матрицы преобразования к минералогической ($Pb\bar{n}m$) и стандартной ($Pnma$) установке. Найти матрицы пересчета координат атомов для каждой установки.

1.18. Для реалгара преобразование осей от морфологической установки к структурной описывается матрицей $\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & \bar{1} \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$. Определить параметры ячейки в морфологической установке, если в структурной $a = 9,27 \text{ \AA}$, $b = 13,50 \text{ \AA}$, $c = 6,56 \text{ \AA}$, $\beta = 106,6^\circ$. Найти пр. гр. в структурной установке, если для морфологической она имеет вид $P2_1/a$.

1.19. Для тетрагональных кристаллов найдена пр. гр. $F4_1/d$, параметры ячейки $a = 7,37$, $c = 11,35 \text{ \AA}$. Определить истинную пр. гр. и параметры решетки в стандартной установке. Как связаны между собой координаты точки общего положения двух установок?

2. Закрытые операции и точечные группы симметрии

Задача 4. Какому преобразованию соответствуют последовательно выполненные операции отражения в плоскости m_y и поворота вокруг оси 2_x ?

Решение. Запишем и перемножим матрицы операций симметрии $m_y \times 2_x$:

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

Полученная матрица соответствует операции отражения в плоскости m_z .

Задача 5. Нарисовать стереографическую проекцию ТГС, приняв за порождающие операции симметрии отражения в двух взаимно перпендикулярных плоскостях симметрии и поворот вокруг оси C_2 , перпендикулярной к одной из плоскостей и лежащей в плоскости другой. Определить порядок группы, правильные системы точек, дать обозначение ТГС по Герману-Могену и Шенфлису.

Решение. Решение удобно начать с построения стереографической проекции элементов симметрии. Введем систему координат с осями, совпадаю-

щими с нормальными к плоскостям и с двойной осью, и обозначим элементы симметрии m_x , m_y , 2_y . (рис. 2, а). Порожденные элементы симметрии можно получить, перемножая матрицы операций симметрии: $m_x \times m_y = 2_z$, $2_y \times 2_z = 2_x$, $m_x \times 2_x = \bar{1}$, $2_x \times m_y = m_z$. Дальнейшее перемножение операций симметрии дает уже имеющиеся операции.

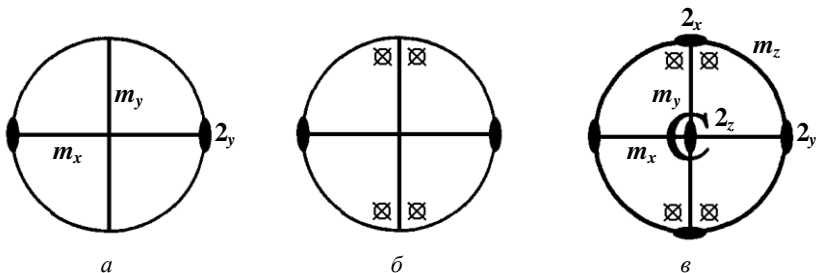


Рис. 2. К решению задачи 5.

Другой, более простой и наглядный способ нахождения недостающих операций (элементов) симметрии заключается в размножении пробной точки общего положения порождающими элементами симметрии. Обозначив точку, находящуюся над кругом стереографической проекции, кружком, а точку под кругом проекции – крестиком, получим рис. 2, б. По взаимному расположению размноженных точек легко находим порожденные элементы симметрии 2_z , 2_x , m_z , $\bar{1}$. Таким образом, получаем ТГС, содержащую три взаимно перпендикулярные плоскости симметрии и двойные оси, а также центр инверсии (рис. 2, в). Количество размноженных точек общего положения – восемь – определяет кратность (КР) этого положения и порядок группы. Частные ПСТ находятся на плоскостях симметрии, осях второго порядка и в центре инверсии. Точки, принадлежащие зеркальным плоскостям, будут иметь симметрию положения (СП) m и кратность, равную 4. Уменьшение кратности вдвое по сравнению с $KP = 8$ точки общей ПСТ происходит за счет того, что плоскость, в которой лежит точка, ее не размножает (переводит ее саму в себя). Точка, находящаяся на любой из двойных осей, одновременно принадлежит двум пересекающимся по этой оси взаимно перпендикулярным зеркальным плоскостям, и имеет в зависимости от ориентации оси СП $mm2$, $m2m$ или $2mm$. Точка не размножается этими элементами симметрии, поэтому для этой ПСТ $KP = 2$. И, наконец, точка, лежащая в центре инверсии, принадлежит сразу всем элементам симметрии группы и, следовательно, ими не размножается. Эта точка называется **инвариантной** или **особой** точкой ТГС, ее $KP = 1$, а симметрия ее положения отвечает символу группы. В данном случае это mmm или в развернутой форме $2/m\ 2/m\ 2/m$, по Шёнфлису ее символ D_{2h} .

Итоги анализа ПСТ группы $mmm = D_{2h}$, не разделяя их по ориентации элементов симметрии, запишем в виде небольшой таблицы, в первой строке которой запишем кратности позиций, а во второй – симметрию положения.

КР	8	4	2	1
СП	1	m	$mm2$	mmm

Задача 6. Определить элементы симметрии и точечную группу молекулы нитробензола (рис. 3) в зависимости от ее конформации.

Решение. Введем ортогональную систему координат, при этом ось x направим вниз, ось y – вправо, ось z – перпендикулярно рисунку и плоскости бензольного кольца. Молекула нитробензола является конформационно гибкой: нитрогруппа может вращаться вокруг одинарной связи $C-N$, совпадающей с осью y . В соответствии с этим можно различить три случая: а) нитрогруппа лежит в плоскости бензольного кольца; б) нитрогруппа перпендикулярна плоскости кольца; в) нитрогруппа образует с бензольным кольцом произвольный угол.

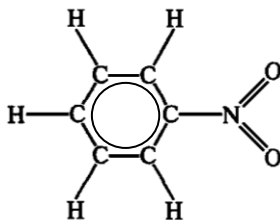


Рис. 3. Молекула нитробензола.

В первом случае молекула нитробензола плоская и эта плоскость, как и для всех плоских молекул, является для нее плоскостью симметрии m_z . Вторая плоскость симметрии m_x перпендикулярна m_z и рассекает молекулу на две зеркально равные части – верхнюю и нижнюю. Линия пересечения обеих плоскостей порождает двойную ось 2_y , которая проходит по связи $C-N$. Таким образом, ТГС молекулы нитробензола в этом случае $m2m = C_{2v}$.

Во втором случае поворот нитрогруппы на 90° не меняет симметрии молекулы, т. к. плоскость симметрии m_x теперь становится плоскостью нитрогруппы, а плоскость бензольного кольца m_z отражает один атом кислорода нитрогруппы в другой.

В третьем случае нужно заметить, что, несмотря на потерю молекулой нитробензола обеих плоскостей симметрии, сохраняется двойная ось 2_y , которая лежит как в плоскости бензольного кольца, так и в плоскости нитрогруппы. Значит, симметрия молекулы в этом общем случае будет $2 = C_2$.

2.1. Операцию какого рода (I или II) представляют матрицы симметрических преобразований: а) $0 \ 1 \ 0 / 1 \ 0 \ 0 / 0 \ 0 \ 1$; б) $0 \ \bar{1} \ 0 / \bar{1} \ 0 \ 0 / 0 \ 0 \ \bar{1}$, в) $\bar{1} \ 0 \ 0 / 0 \ 0 \ \bar{1} / 0 \ 1 \ 0$; г) $1 \ 0 \ 0 / 0 \ 0 \ 1 / 0 \ \bar{1} \ 0$?

2.2. Каким симметрическим операциям соответствуют следующие матрицы: 1) $1 \ 0 \ 0 / 0 \ \bar{1} \ 0 / 0 \ 0 \ \bar{1}$; 2) $\bar{1} \ 0 \ 0 / 0 \ 1 \ 0 / 0 \ 0 \ 1$; 3) $1 \ 0 \ 0 / 0 \ 0 \ \bar{1} / 0 \ 1 \ 0$; 4) $0 \ 0 \ 1 / 0 \ 1 \ 0 / \bar{1} \ 0 \ 0$; 5) $\bar{1} \ 0 \ 0 / 0 \ 0 \ 1 / 0 \ \bar{1} \ 0$; 6) $0 \ 0 \ \bar{1} / 0 \ 1 \ 0 / 1 \ 0 \ 0$?

2.3*. Определить порядок операций симметрии по их матрицам:
а) $0 \ 1 \ 0 / \bar{1} \ 0 \ 0 / 0 \ 0 \ 1$; б) $1 \ 1 \ 0 / \bar{1} \ 0 \ 0 / 0 \ 0 \ 1$; в) $\bar{1} \ \bar{1} \ 0 / 1 \ 0 \ 0 / 0 \ 0 \ 1$.

2.4. Найти результат умножения следующих симметрических операций: 1) 2_x и 2_z ; 2) 2_y и m_z ; 3) 2_y и m_y ; 4) 2_x и $\bar{1}$; 5) m_x и m_z ; 6) m_y и $\bar{1}$.

2.5. Найти произведения следующих операций симметрии: 1) 4_z и m_{\perp} ; 2) 4_z и $\bar{1}$; 3) $\bar{3}$ и m_{\perp} ; 4) 4_z и 2_z ; 5) 6_z и 2_{\perp} ; 6) $\bar{6}_z$ и m_x .

2.6. Какие операции симметрии связывают две точки со следующими координатами: а) xuz и $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$; б) xuz и $\bar{x}\ \bar{y}\bar{z}$; в) xuz и $\bar{x}\ \bar{y}\ \bar{z}$; г) xuz и $y\ \bar{x}\bar{z}$?

2.7. Какие координаты получит точка xuz при повороте вокруг оси C_2 , проходящей через начало координат и совпадающей: а) с осью Z ; б) с осью X ; в) с осью Y ?

2.8. Какие координаты получит точка xuz при повороте вокруг оси C_4 , проходящей через начало координат и совпадающей: а) с осью Z ; б) с осью X ; в) с осью Y ?

2.9. Какие координаты получит точка xuz после двух симметрических операций: поворота вокруг оси C_2 , совпадающей с осью X , и отражения в плоскости симметрии, перпендикулярной к оси X ?

2.10. Какие координаты получит точка xuz после трех симметрических операций: поворота вокруг вертикальной оси C_3 , поворота вокруг оси C_2 , совпадающей с осью X , и отражения в плоскости симметрии, перпендикулярной к C_3 ?

2.11. Какие координаты получит точка xuz после отражения в плоскости симметрии, совпадающей с плоскостью YZ , и поворота (по часовой стрелке) вокруг оси C_4 , совпадающей с осью Y ?

2.12. Нарисовать стереографические проекции ТГС (обозначить их по Герману-Могену и Шенфлису) по следующим порождающим операциям: а) поворот вокруг оси C_2 и отражение в перпендикулярной ей плоскости симметрии; б) отражение в плоскости симметрии и поворот вокруг оси C_2 , лежащей в этой плоскости; в) последовательные повороты вокруг двух перпендикулярных осей C_2 ; г) последовательные повороты вокруг осей C_2 , пересекающихся под углом 45° ; д) последовательные отражения в двух плоскостях симметрии, пересекающихся под углом 45° ; е) повороты вокруг двух осей C_2 , пересекающихся под углом 60° ; ж) последовательные повороты вокруг перпендикулярных осей четвертого и второго порядка и отражение в центре инверсии; з) поворот вокруг двух осей C_2 , пересекающихся под углом 30° , и отражения в плоскости симметрии, совпадающей с плоскостью обеих осей; и) поворот вокруг двух осей C_2 , пересекающихся под углом 60° , и отражения в точке пересечения осей.

2.13. Пользуясь общей теоремой Эйлера об осях, определить, под каким углом пересекаются две оси 3-го порядка, если их равнодействующей будет ось 2-го порядка.

2.14. Определить в правильном икосаэдре минимальный угол между:
а) осями 2-го и 5-го порядков; б) между осями 3-го порядка.

2.15. Показать, используя «осевую» теорему Эйлера, что геометрическая фигура не может иметь двух осей шестого порядка.

2.16. Определить по теореме Эйлера результирующую поворотов вокруг осей 3-го и 4-го порядков. Каков угол между исходными осями?

2.17. Из теоремы Эйлера об осях следует, что

$$\cos\varphi = \frac{\cos(\gamma/2) + \cos(\alpha/2)\cos(\beta/2)}{\sin(\alpha/2)\sin(\beta/2)},$$

где φ – угол между двумя осями симметрии с элементарными углами поворота, равными α и β , а угол поворота третьей оси симметрии равен γ . Из этого соотношения определить, допустимы ли сочетания поворотных осей симметрии 432, 532, 643 и сколько должно быть осей каждого типа.

2.18. Изобразить проекцию элементов симметрии, содержащихся в следующих молекулах: 1) этилен C_2H_4 , 2) хлороформ $CHCl_3$, 3) бензол C_6H_6 .

2.19. Перечислить ТГС низшей категории, являющиеся подгруппами следующих групп: mmm , $4/m$, $\bar{3}m$, $4/mmm$, $\bar{6}22$.

2.20. Выписать подгруппы для ТГС $\bar{3}m$ и $6/mmm$ тех же сингоний.

2.21. Выписать подгруппы тетрагональной сингонии для групп 432, $\bar{4}3m$ и $4/mmm$.

2.22. Перечислить подгруппы для ТГС 222, 422, 32, $\bar{6}22$, 432.

2.23. Привести подгруппы для ТГС mmm , $4/m$, $\bar{3}m$, $4/mmm$, $\bar{6}22$, $6/mmm$, 432, $\bar{4}3m$ тех же сингоний.

2.24. Перечислить надгруппы для ТГС $3m$, mmm , $mm2$, 422, $\bar{3}m$, $m\bar{3}$.

2.25. Перечислить надгруппы высшей категории для ТГС $3m$, $\bar{3}m$, $m\bar{3}$, 432, 422, $\bar{4}2m$.

2.26. Записать координаты всех точек, полученных размножением точки хуз операциями ТГС 222, $4/m$, $\bar{4}2m$.

2.27. Определить, какая группа возникает при добавлении: а) к оси 6-го порядка параллельной ей зеркальной плоскости и центра инверсии; б) к оси $\bar{3}$ параллельной ей плоскости симметрии.

2.27*. Дать стандартные обозначения для «групп» $22m$, $2m$, $\bar{2}2$, mm , $2/mmm$, $2/m22$, $\bar{4}22$, $\bar{4}mm$, 32, $3/m$, $4/m22$, $4/m2m$, 622, $6mm$, $\bar{6}m$, $\bar{4}/m$, $4/m\bar{3}$, $\bar{2}\bar{3}$, $\bar{4}3m$, $\bar{4}32$, $\bar{4}\bar{3}2$, $\bar{4}\bar{3}m$.

2.28. Определить ТГС и дать их обозначения по Герману-Могену и Шенфлису для следующих многогранников: 1) косоугольный параллелепипед; 2) прямой параллелепипед; 3) прямоугольный параллелепипед; 4) тригональная пирамида; 5) тетрагональная пирамида; 6) тригональная призма; 7) тетрагональная призма; 8) тригональная бипирамида; 9) тетрагональная бипирамида; 10) куб; 11) октаэдр; 12) правильный тетраэдр; 13) тетраго-

нальный тетраэдр (его грани – равные равнобедренные треугольники); 14) «ромбический» тетраэдр (его грани – равные разносторонние треугольники); 15) ромбоэдр (параллелепипед с гранями в виде равных ромбов).

2.29. Определить ТГС тел, которые можно получить, рассекая плоскостью на две равные части: 1) тетрагональную призму; 2) тригональную призму; 3) тетраэдр; 4) куб; 5) октаэдр.

2.30. Определить ТГС изомеров: а) дихлорбензола; б) трихлорбензола.

2.31. Определить ТГС плоских молекул производных бензола и нафталина: 1) хлорбензол; 2) 1,2-дихлорбензол (*o*-дихлорбензол); 3) 1,3-дихлорбензол (*m*-ди-хлорбензол); 4) 1,4-дихлорбензол (*p*-дихлорбензол); 5) 1,2,4,5-тетрахлорбензол; 6) 1-хлорнафталин; 7) 1,2-дихлорнафталин; 8) 1,4-дихлорнафталин; 9) 1,5-дихлорнафталин.

2.32. Определить ТГС следующих молекул: 1) CO; 2) CO₂; 3) XeF₄ (квадратная); 4) пиридин C₅H₅N; 5) боразол B₃N₃H₆; 6) BrF₅ (тетрагонально-пирамидальная); 7) SbCl₅ (тригонально-бипирамидальная).

2.33. Определить ТГС следующих молекул: 1) метан CH₄; 2) хлористый метил CH₃Cl; 3) хлористый метилен CH₂Cl₂; 4) хлороформ CHCl₃; 5) *транс*-дихлорэтан CH₂Cl–CH₂Cl.

2.34. Какой может быть симметрия молекулы, образованной: 1) тремя; 2) четырьмя; 3) пятью одинаковыми атомами?

2.35. Какой может быть симметрия молекул состава: 1) AB₂; 2) A₂B₂; 3) A₂B₃?

2.36. Определить, как изменяется симметрия молекулы AX_{*n*} при постепенном замещении X→Y, если она имеет форму: а) тетраэдра; б) квадрата; в) тетрагональной пирамиды; г) тригональной бипирамиды; д) октаэдра.

2.37. Как в зависимости от разворота метильных групп может измениться ТГС молекул: а) C(CH₃)₄; б) C₆(CH₃)₆ (гексаметилбензол)?

2.38. Какова ТГС молекулы циклогексана в конформациях: а) кресло; б) ванна; в) твист?

2.39. Какова симметрия диортосиликат-иона Si₂O₇⁶⁻ в зависимости от его конформации, если считать тетраэдр SiO₄ правильным?

2.40. Как изменится симметрия правильных тетраэдра и октаэдра при их деформации вдоль: а) четверной оси; б) тройной оси; в) двойной оси?

2.41*. Какую наивысшую ТГС может иметь икосаэдрическая группа атомов в кристалле?

3. Симметрия кристаллических структур

Задача 7. Найти стандартную ячейку Браве (указать тип ячейки и сингонию) и матрицу перехода к ней от нестандартной ячейки решетки, являющейся кубом с парой противоположных центрированных граней.

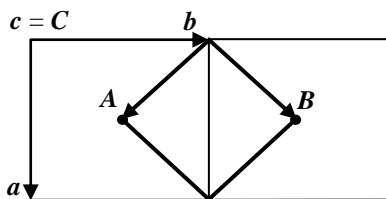


Рис. 4. К решению задачи 7.

нованием новой тетрагональной ячейки. Векторные соотношения между старой и новой ячейками: $A = (a - b)/2$, $B = (a + b)/2$, $C = c$, детерминант матрицы перехода $0,5 \ -0,5 \ 0 / 0,5 \ 0,5 \ 0 / 0 \ 0 \ 1$ равен $1/2$, т.е. новая ячейка имеет вдвое меньший объем и является таким образом примитивной. Итак, истинная ячейка Браве – примитивная тетрагональная.

Задача 8. В структуре металлического индия КПУ атомов деформирована вдоль оси 4-го порядка. Определить пространственную группу металла и позиции атомов индия.

Решение. Симметрия КПУ подчиняется пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$. При деформации КПУ вдоль оси 4-го порядка остаются перпендикулярная и параллельные ей плоскости симметрии и центр симметрии, но теряются остальные четверные оси и все тройные оси, структура становится тетрагональной. Не сохраняется и тип ячейки Браве, ибо в тетрагональной сингонии F -ячейки нет. Выбирая за ребра a и b новой тетрагональной ячейки половины диагоналей граней исходной кубической F -ячейки, приводим ее к стандартной I -ячейке. Таким образом, получаем пр. гр. $I4/mmm$ ($Z = 2$). Как и в исходной ячейке, атомы в новой ячейке Браве располагаются в ее вершинах с кратностью позиции 2 и симметрией $4/mmm$.

Задача 9. В кристалле K_2PtCl_6 комплексный ион полностью сохраняет свою собственную симметрию. Определить пространственную группу, если $Z = 4$. Какие позиции занимают атомы? Учесть характерную для $Pt(IV)$ координацию.

Решение. Ион $[PtCl_6]^{2-}$ при сохранении идеальной симметрии должен иметь симметрию правильного октаэдра $m\bar{3}m$. Значит, в кристалле этот ион занимает кристаллографическую позицию с такой же симметрией, которая может быть только в симморфных группах кубической сингонии, подчиненных точечной группе $m\bar{3}m$. Таких групп всего три – $Pm\bar{3}m$, $Im\bar{3}m$ и $Fm\bar{3}m$, однако позиция с симметрией $m\bar{3}m$ является четырехкратной только в последней группе. Значит, кристалл K_2PtCl_6 имеет пр. гр. $Fm\bar{3}m$. По форме и симметрии гексахлороплатинат-иона легко опреде-

Решение. Исходная ячейка является базоцентрированной (два узла в ячейке), но, так как центрирована только одна пара граней куба, истинная ячейка Браве не может быть кубической. Более того, по проекции ячейки на одну из этих граней (рис. 4) видно, что диагональные центрирующие трансляции составляют квадрат, который является основанием новой тетрагональной ячейки.

лить, что атомы хлора находятся на четверных осях – в положениях с кратностью 24 и симметрией $4mm$. Атомы калия должны располагаться в восьмикратной позиции, которая в пр. гр. $Fm\bar{3}m$ одна и имеет симметрию $\bar{4}3m$ – симметрию правильного тетраэдра.

3.1*. Доказать, что в кристаллической решетке отсутствует ось симметрии пятого порядка.

3.2. Определить, к каким сингониям относятся кристаллические структуры, имеющие следующие наборы старших элементов симметрии: 1) C_6 ; 2) S_4 ; 3) C_3 ; 4) $4C_2$; 5) $\bar{6}$; 6) $3C_2$; 7) C_4 ; 8) $3S_4$; 9) $3C_4$; 10) $3C_2 + 4C_3$; 11) $\bar{3}$; 12) $2\sigma + C_2$; 13) $\bar{1}$; 14) C_1 .

3.3. Найти элементы симметрии, порожденные действием перпендикулярной трансляции на следующие оси: 1) $\bar{3}$; 2) $\bar{3}$; 3) 4_2 ; 4) $\bar{4}$; 5) 6 ; 6) 6_3 ; 7) $\bar{6}$.

3.4. Найти элементы симметрии, которые возникают при действии наклонной трансляции на следующие оси: 1) 2 ; 2) 2_1 ; 3) 4 .

3.5. Найти элементы симметрии, которые возникают при действии наклонной трансляции на следующие плоскости симметрии: 1) m ; 2) b ; 3) n .

3.6. Найти положение и тип (поворотная или винтовая) двойной оси, параллельной оси z и получающейся взаимодействием осей $2_1 \parallel x$ и y , проходящих соответственно через точки $(0, 1/4, 0)$ и $(0, 0, 1/4)$.

3.7. Найти положение и тип (поворотная или винтовая) двойной оси, параллельной оси z и получающейся взаимодействием осей $2_1 \parallel x$ и y , проходящих соответственно через точки $(0, 1/4, 0)$ и $(1/4, 0, 0)$.

3.8. Когда ячейка Браве и элементарная ячейка совпадают?

3.9. В кристалле тетрагональной сингонии координатные плоскости c чередуются с плоскостями b . Каков тип решетки Браве?

3.10. Найти ячейку Браве максимальной симметрии для нестандартных ячеек решетки, являющихся:

- 1) кубом с двумя парами противоположных центрированных граней;
- 2) тетрагональной призмой с центрированными гранями основания;
- 3) тетрагональной призмой со всеми центрированными гранями;
- 4) тетрагональной призмой с парой противоположных центрированных боковых граней;

5) прямой призмой с основанием в виде ромба;

6) прямой призмой с центрированным ромбическим основанием;

7) объемноцентрированным ромбоэдром.

3.11. Какие ячейки Браве получают при деформации:

1) кубической объемноцентрированной ячейки вдоль тройной оси;

2) кубической гранецентрированной ячейки вдоль тройной оси;

3) кубической объемноцентрированной ячейки вдоль двойной оси;

4) кубической гранецентрированной ячейки вдоль двойной оси;

5) гексагональной примитивной ячейки вдоль двойной оси;

- б) тетрагональной примитивной ячейки вдоль двойной оси;
7) тетрагональной объемноцентрированной ячейки вдоль двойной оси?

3.12*. Плоскость c перпендикулярна оси осей x . Как будет изменяться ее наименование при повороте этой плоскости на 90° вокруг осей x , y и z ?

3.13. Какое наименование получит горизонтальная плоскость a при повороте вокруг осей x , y и z на 90° ?

3.14*. Определить тип решетки Браве ромбического кристалла, где: 1) плоскости m чередуются с плоскостями n ; 2) плоскости a чередуются с плоскостями b ; 3) плоскости m чередуются с плоскостями c .

3.15*. Определить взаимное расположение элементов симметрии, возникающих в примитивной ячейке в результате взаимодействия оси 2_1 с перпендикулярной ей плоскостью m . Построить график группы и определить координаты и число точек общего положения.

3.16. Перечислить точечные группы, для которых есть лишь симморфные пространственные группы.

3.17. Найти, как изменятся символы пространственных групп при круговой перестановке осей ($x y z \rightarrow z x y \rightarrow y z x$): $Pmna$, $Pbca$, $Pbam$, $Ccca$.

3.18. В ячейке, имеющей форму куба, координаты атома A $x = y = z = 1/4$, координаты атома B $x = y = z = 3/4$. Определить тип решетки, если атомы A и B : 1) одинаковые; 2) разные.

3.19. Ячейка имеет форму куба. Атомы A располагаются в вершинах ячейки, атом B – в произвольной точке. Какова пространственная группа структуры, если атомы A и B : 1) одинаковые; 2) разные?

3.20. В структуре $BaTiO_3$ типа кубического перовскита (пр. гр. $Pm\bar{3}m$, $Z = 1$) ниже $120^\circ C$ происходит полиморфный переход со смещением атома титана вдоль одной из осей 4-го порядка. Определить пространственную группу и положения атомов низкотемпературной фазы.

3.21. Структура Rh_3Se_8 является дефектным (по металлу) производным структурного типа пирита FeS_2 , деформированным вдоль одной из объемных диагоналей. Какова пр. гр. соединения?

3.22*. Определить пространственную группу и позиции атомов в кристалле NaN_3 , где центросимметричные линейные анионы ориентированы параллельно одной из тройных осей структуры $NaCl$.

3.22. Кристаллы пероксида бария BaO_2 имеют $NaCl$ -подобную структуру, в которой линейные группы O_2 ориентированы вдоль одной из осей 4-го порядка структуры $NaCl$. Определить пространственную группу и позиции, занимаемые атомами бария и кислорода.

3.23. Структура Cu_3Au – сверхструктура к типу меди, в которой вершины ячейки занимают атомы одного сорта, а центры граней – другого. Определить пространственную группу.

3.24. В структуре Cu_3VS_4 ванадий имеет правильную тетраэдрическую координацию по сере. Определить пространственную группу, если $Z = 1$.

3.25. В структуре тетрахлороплатината(II) калия K_2PtCl_4 комплексный анион $PtCl_4^{2-}$ имеет максимальную симметрию. Определить пространственную группу, если $Z = 1$.

3.26. В структуре $SrCl_2$ атомы стронция имеют правильную кубическую координацию. Определить пространственную группу, если $Z = 4$.

4. Правильные системы точек и особенности структуры

Задача 10. Почему в кристаллах, относящихся к пр. гр. $Pbca$, не могут отсутствовать атомы общего положения, а в группе $Pnma$ могут?

Решение. Симметрия взаимного расположения двух эквивалентных частных позиций в пр. гр. $Pbca$ (в центрах инверсии) порознь или вместе соответствует пр. гр. $Fm\bar{3}m$, а в пр. гр. $Pnma$ симметрия не только общей, но и частной позиции на плоскости m подчиняется исходной группе.

Задача 11. В кристалле CO_2 (пр. гр. $Pa\bar{3}$) молекулы имеют максимально возможную симметрию. Разместить атомы углерода и кислорода, определить Z и форму молекулы.

Решение. В группе $Pa\bar{3}$ имеется три различных по симметрии позиции (см. табл.). Максимальную симметрию $\bar{3}$ и минимальную кратность имеет четырехкратная позиция, значит, в этой позиции должен располагаться атом углерода, который в формуле всего один. Атомы кислорода, которых вдвое больше, должны помещаться в восьмикратной позиции на тройной оси. Это означает, что число молекул в ячейке $Z = 4$. Так как все атомы расположены на тройной оси, а атом углерода находится в особой точке оси $\bar{3}$, молекула CO_2 линейна и центросимметрична.

КР	24	8	4
СП	1	3	$\bar{3}$

Задача 12. Молекулы в структуре $Co(NH_3)_3(NO_2)_2Cl$ (пр. гр. $I4_1/a$, $Z = 8$) имеют октаэдрическую конфигурацию. Определить симметрию комплекса и разместить лиганды по вершинам октаэдра.

Решение. Порядок группы $I4_1/a$ равен 16, значит, центральный атом находится в восьмикратной частной позиции. Таких позиций в группе две – на двойной оси и в центре симметрии. Но последний вариант отпадает, т. к. требует четного числа ли-

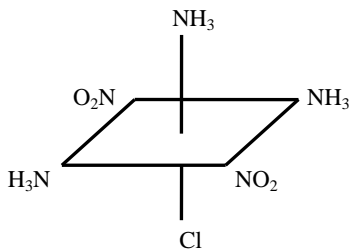


Рис. 5. Молекула $Co(NH_3)_3(NO_2)_2Cl$.

гандов. При наличии в комплексе одного атома Cl и трех молекул NH₃ двойная ось должна проходить именно через эти сорта лигандов. Итак, молекула комплекса должна иметь вид, изображенный на рис. 5.

Задача 13. Определить форму молекулы бромхлорбензола и особенности строения его кристаллов, которые относятся к пр. гр. $P2_1/c$ ($Z = 2$).

Решение. В группе $P2_1/c$ имеется две различных по симметрии позиции (см. выше): общая четырехкратная и четыре частных двухкратных – в центрах симметрии. Так как в ячейке две молекулы, молекула бромхлорбензола должна быть центросимметричной, что возможно, если это пара-изомер и атомы хлора и брома расположены статистически неупорядоченно, располагаясь в пара-положениях с одинаковой вероятностью 50 %.

Задача 14. Кристаллы триазида циануровой кислоты $[NC(N_3)]_3$ имеют пр. гр. $P6_3/m$, $Z = 2$. Доказать, что молекула плоская.

Решение. В группе $P6_3/m$ имеется шесть различных по симметрии позиций (см. табл.). Так как в ячейке две молекулы, их центры должны располагаться в двухкратных позициях с симметрией $\bar{3}$ или $\bar{6}$. Но поскольку молекула треугольная (рис. 6), она не может быть центросимметричной, поэтому истинная симметрия молекулы $\bar{6} = 3/m$. Это означает, что одинаковые части молекулы связаны тройной осью, а каждая из этих частей лежит на плоскости симметрии, то есть молекула плоская.

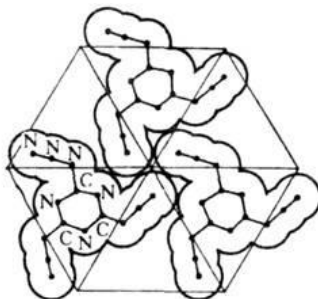


Рис. 6. Упаковка молекул в кристалле триазида циануровой кислоты C_3N_{12} .

КР	12	6	6	4	2	2
СП	1	m	$\bar{1}$	3	$\bar{3}$	$\bar{6}$

Задача 15. Сульфат бария $BaSO_4$ кристаллизуется в пр. гр. $Pnma$ ($Z = 4$). Определить число координатных параметров структуры при условии, что оно является минимальным.

Решение. В группе $Pnma$ имеются три различных по симметрии позиции: общая восьмикратная (три степени свободы) и две четырехкратных – на плоскости m (две степени свободы) и в центре инверсии (без степеней свободы). Так как в ячейке содержатся 4 формульных единицы, отсюда следует, что катион и анион находятся в частных позициях. Однако тетраэдрический ион SO_4^{2-} не может иметь центра симметрии и поэтому атом серы лежит на зеркальной плоскости. Зеркальная симметрия кислородного

тетраэдра вокруг атома серы предполагает, что два атома кислорода лежат на плоскости m , а два других связаны ею. Таким образом, имеется три базисных атома кислорода. Атомы бария могут занимать позиции с симметрией m или $\bar{1}$, однако последняя в соответствии с условием задачи имеет меньше степеней свободы (точнее, их нет), что уменьшает общее число степеней свободы атомов структуры, которое равно числу координатных параметров. Итак, подводим итог и выписываем все базисные атомы.

Атом	Ba	S	O(1)	O(2)	O(3)
Кратность позиции	4	4	4	4	8
Симметрия положения	$\bar{1}$	m	m	m	1
Степень свободы	0	2	2	2	3

Суммируя числа степеней свободы всех базисных атомов, получаем общее количество координатных параметров: $0 + 2 + 2 + 2 + 3 = 9$.

Задача 16. Упорядоченная низкотемпературная модификация нитрита натрия NaNO_2 имеет пр. гр. $Im\bar{m}2$ ($Z = 2$). Определить число координатных параметров структуры.

Решение. Группа $Im\bar{m}2$ имеет три различных по симметрии позиции: общую восьмикратную (три степени свободы), четырехкратную – на плоскости m (две степени свободы) и двухкратную с симметрией положения $mm2$ (одна степень свободы). При двух формульных единицах в ячейке ясно, что катион и анион расположены в позициях с симметрией $mm2$, что соответствует положениям атомов Na и N. Такая симметрия уголкового аниона NO_2^- предполагает, что он полностью лежит в одной из зеркальных плоскостей, а другая, перпендикулярная плоскость m рассекает нитрит-ион пополам. Следовательно, всего в структуре три базисных атома: Na ($mm2$), N ($mm2$) и O (m). Суммируя числа степеней свободы базисных атомов, получаем общее количество координатных параметров: $1 + 1 + 2 = 4$.

4.1. В каких пространственных группах отсутствуют частные позиции?

4.2*. В каких пространственных группах может быть правильная система точек с кратностью, равной единице?

4.3. Определить симметрию позиций с одной степенью свободы в пр. гр. $Pcca$, $Ima2$ и $R3c$.

4.2. Не пользуясь графиками пр. гр., определить симметрию позиций в следующих группах: 1) $P2_1/m$; 2) $P2/a$; 3) $P2_1/a$; 4) $Pca2_1$; 5) $I2_12_12_1$; 6) $Pbca$; 7) $Pnna$; 8) $P4$; 9) P 4; 10) $P4/m$; 11) $P6_2$; 12) $P6_3$; 13) P $\bar{6}$; 13) $P6/m$.

4.3. Определить кратность ПСТ по симметрии их позиций в следующих пр. гр.: $P2_1/n$ ($\bar{1}$), $C2/c$ (2), $F2/d$ (2), $B2_1/d$ ($\bar{1}$), $Pbca$ ($\bar{1}$), $Pban$ (222), $Ibam$

(2/m), $Fddd$ (222), $P6_3/mmc$ ($\bar{3}m$), $P6_3/mmc$ ($\bar{6}m2$), $P\bar{3}m1$ (3m), $P\bar{3}m1$ (2/m), $R\bar{3}m$ (2/m), $R\bar{3}c$ (32), $I\bar{4}2d$ (222), $I4_1/amd$ ($\bar{4}2m$), $C4_2/mcm$ ($\bar{4}2m$), $F4_1/ddc$ ($\bar{4}$), $Ia\bar{3}d$ (32), $Fd\bar{3}m$ ($\bar{4}3m$).

4.4. Какой станет симметрия позиции атома в структуре α -Fe при деформации структуры: 1) вдоль оси 4; 2) вдоль оси 3; 3) вдоль оси 2?

4.5. Какой станет симметрия позиции атома в структуре Mg при деформации структуры вдоль одной из диагоналей основания гексагональной ячейки?

4.6. Объяснить, почему для расшифровки структуры алмаза достаточно знать его симметрию $Fd\bar{3}m$ и $Z = 4$.

4.7. Доказать, что в кристаллах простого вещества, отвечающего пр. гр. $Pmc2_1$, атомы не могут занимать лишь одну позицию, безразлично частную или общую. Каково в данном случае минимальное Z – число формульных единиц?

4.8. Кристаллы простого вещества имеют пр. гр. $Pccm$. Какое положение могут занимать атомы при минимальном их числе в элементарной ячейке?

4.9. К какой из четырех пр. гр.: $I222$, $I2_12_12_1$, $Im\bar{m}2$ и $Im\bar{m}m$, относятся кристаллы простого вещества, если $Z = 2$?

4.10. Для некоторого простого вещества систематические погасания приводят к группам симметрии $Pbam$ или $Pba2$. Определить истинную пр. гр., если $Z = 4$.

4.11. Кристаллы соединения с формулой AX имеют пр. гр. $Pbca$. Найти минимальное Z . Какие положения при этом могут занимать атомы A и X ?

4.12*. Молекулы некоторого органического соединения сохраняют в кристалле свою собственную симметрию (mmm). Какой из возможных пр. гр. ($I4/m\bar{m}m$, $I\bar{4}2m$, $I\bar{4}m2$, $I422$, $I4mm$) относится это соединение? Определить Z .

4.13. Определить ТГС молекул в кристаллах: 1) мочевины $OC(NH_2)_2$ (пр. гр. $P\bar{4}2_1m$, $Z = 2$); 2) $CH_3CN \cdot BF_3$ (пр. гр. $Pnma$, $Z = 4$); 3) этилена C_2H_4 (пр. гр. $Pn\bar{m}m$, $Z = 2$); 4) триметилдихлорстибина $(CH_3)_3SbCl_2$ (пр. гр. $P\bar{6}2c$, $Z = 2$).

4.14. Кристаллы дифенила $(C_6H_5)_2$ имеют пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 2$. Каковую форму имеет молекула?

4.15. Сколько базисных атомов в структуре бензола (пр. гр. $Pbca$, $Z = 4$)? Какова точечная симметрия молекулы?

4.16. Доказать, что в молекулярном соединении AX_2 (пр. гр. $Pa\bar{3}$) при минимальном Z молекула должна быть линейной.

4.17. Гексаметилентетрамин $(CH_2)_6N_4$ кристаллизуется в пр. гр. $I\bar{4}3m$, $Z = 2$. Определить положения атомов в молекуле.

4.18. Определить число молекул в ячейке иодоформа CHI_3 , кристаллизующегося в пр. гр. $P6_3$, если молекула сохраняет максимально возможную симметрию.

4.19*. В структуре AlN , относящейся к пр. гр. $P6_3mc$, тетраэдры вокруг атомов Al и N сохраняют максимально возможную для этой группы симметрию. Чему равно число формульных единиц?

4.20. Для молекулярных кристаллов SO_2 рентгеновское исследование дает пр. гр. $Aba2$ или $Cmca$. Определить истинную пр. гр., если $Z = 4$.

4.21. Для бромата калия KBrO_3 систематические погасания допускают пр. гр. $R32$, $R3m$ и $R\bar{3}m$ ($Z = 3$). Какова истинная пр. гр. и какие по симметрии позиции занимают атомы?

4.22. Структура $2\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgO}$ (пр. гр. $P2_13$, $Z = 4$) состоит из дискретных ионов. Определить строение катиона и структурную формулу соединения исходя из характерной для Hg^{2+} линейной координации.

4.23. Кристаллы N_2O_4 имеют пр. гр. $Im\bar{3}$, $Z = 6$. Определить ТГС позиций базисных атомов и число координатных параметров структуры. Какую симметрию имеет молекула?

4.24. Структура $\text{La}_3\text{WO}_6\text{Cl}_3$ (пр. гр. $P6_3/m$, $Z = 2$) имеет минимальное число базисных атомов. Определить положения атомов и число координатных параметров структуры. Какую форму имеет координационный полиэдр вольфрама?

4.25. Позиции с какой симметрией занимают базисные атомы в структуре $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (пр. гр. $Pa\bar{3}$, $Z = 4$)? Каково число координатных параметров структуры?

4.26. Кристаллы ZrP_2O_7 имеют пр. гр. $Pa\bar{3}$, $Z = 4$. Определить положения атомов и число координатных параметров структуры. Какое строение имеет пирофосфатная группа?

4.27. Какую симметрию позиции и собственную симметрию может иметь координационный: 1) четырехвершинник; 2) пятивершинник?

4.28. Сколько ПСТ занято в полностью упорядоченной структуре соединения $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$ (пр. гр. $P2_12_12_1$, $Z = 2$)?

4.29. Сколько позиций базисных атомов в структуре полностью упорядоченной сенандорита $\text{Ag}_2\text{S} \cdot 2\text{PbS} \cdot 3\text{Sb}_2\text{S}_3$ (пр. гр. $Pn2_1a$, $Z = 6$)?

4.30. Каково число ПСТ для атомов в полностью упорядоченной структуре назинита $\text{Na}_2\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. $Pna2_1$, $Z = 4$), включая водород?

4.31. Определить формулу сульфида калия и железа, имеющего пр. гр. $Cmcm$ ($Z = 4$), если известно, что атомы K, Fe, S(1) и S(2) занимают позиции с точечной симметрией $m2m$, 2 , $m2m$ и m соответственно.

4.32. Определить формулу оксида бария и никеля, имеющего симметрию $Cmcm$ ($Z = 4$), если известно, что атомы Ba, Ni и O занимают позиции с точечной симметрией $m2m$, $2/m$ и m соответственно.

4.33. В структуре природного сульфата глазерита (пр. гр. $P\bar{3}m1$, $Z = 1$) атомы K(1), K(2), Na и S занимают позиции с симметрией $\bar{3}m$, $3m$, $\bar{3}m$ и

$3m$ соответственно. Определить состав минерала и симметрию позиций атомов кислорода.

4.34. В структуре оксида-нитрата серебра (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$) атомы распределяются по позициям с симметрией $m\bar{3}m$ (Ag1), mmm (Ag2), $3m$ (O1), $m\bar{3}m$ (N), m (O_N). Какова формула соединения? Какова средняя степень окисления атомов серебра? Какова степень ориентационной разупорядоченности нитрат-иона?

4.35. В структуре браунита (пр. гр. $I4_1/acd$, $Z = 8$) катионы Mn^{2+} и Mn^{3+} упорядоченно занимают позиции с симметрией 222 , 2 , 2 и $\bar{1}$, атомы Si находятся в положениях $\bar{4}$, а три сорта атомов кислорода располагаются в общих положениях. Найти формулу минерала и распределение катионов марганца по кристаллографическим позициям.

4.35*. В структуре тройного оксида рубидия, меди (II) и вольфрама (VI) ПСТ с симметрией $3m$, $mm2$ и $\bar{3}m$ заняты атомами Rb, O и статистической смесью (Cu, W) соответственно. Какова формула соединения, если его пр. гр. $Fd\bar{3}m$, $Z = 2$, а позиция Rb заселена на 25 %?

4.36. Минерал симпсонит $Al_4Ta_3O_{13}(OH)$ имеет пр. гр. $P3$, $Z = 1$. Каково распределение атомов по ПСТ, если общее их число минимально?

4.37. Минерал гемиморфит $Zn_4(OH)_2Si_2O_7 \cdot H_2O$ кристаллизуется в пр. гр. $Imm2$, $Z = 2$. Каково распределение атомов по ПСТ, если общее их число минимально? Какова симметрия диортосиликат-иона?

4.38. Какова кратность позиций базисных атомов в структуре соединения $Cr_{23}C_6$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$) при условии наибольшей экономности их размещения?

4.39. В структуре диаболеита $Pb_2Cu(OH)_4Cl_2$ (пр. гр. $P4mm$, $Z = 1$) число позиций базисных атомов минимально. Определить симметрию атомных позиций и число позиционных параметров структуры.

4.40. Распределить атомы по ПСТ в структуре силленита $Vi_{12}SiO_{20}$ (пр. гр. $I23$, $Z = 2$) при условии максимальной экономности размещения.

5. Плотнейшие шаровые упаковки

Задача 17. Определить слоистость плотнейшей упаковки шаров ...кжк...

Решение. Произвольно обозначим первые два слоя упаковки разными буквами, например, *A* и *B* (в соседних слоях шары не могут лежать один над другим), тогда для третьего слоя придется использовать букву *C*, т.к. слой «к» должен иметь разных соседей, как в кубической (трехслойной) плотнейшей упаковке *ABCABC*... Рассуждая дальше, получим последовательность *ABCBA**BCB*..., которая отвечает четырехслойной упаковке.

Задача 18. Определить формулу тройного соединения, где атомами A и B соответственно заняты четверть тетраэдрических и половина октаэдрических пустот плотнейшей упаковки, образованной атомами C .

Решение. Известно, что в любой плотнейшей упаковке шаров на один шар упаковки приходится две тетраэдрических и одна октаэдрическая пустота. Если в ячейке тройного соединения находятся n атомов C , то числа атомов A и B будут равны $2n/4$ и $n/2$ соответственно, откуда состав соединения (на ячейку) будет $A_{2n/4}B_{n/2}C_n$. Умножив стехиометрические коэффициенты на 2 и сократив на общий множитель n , получаем окончательную формулу ABC_2 .

5.1. Выделив ячейку Браве в КПУ и ГПУ, показать, сколько октаэдрических и тетраэдрических пустот приходится на один шар плотнейшей упаковки. Записать координаты центров шаров и пустот обоих типов, выбрав начало координат в центре шара.

5.2. Выразить объемы ячеек Браве через радиусы равновеликих шаров, образующих плотные упаковки: а) ОЦК, б) ГЦК, в) ГПУ.

5.3. Показать, чему равна слоистость плотнейшей упаковки, заданной последовательностью: 1) ... $kk\bar{g}\bar{g}$...; 2) ... $gkkk$...

5.4. Одинаковы ли слоистости следующих упаковок: 1) ... gk ... и ... $kk\bar{g}$...; 2) ... $gk\bar{g}$... и ... $kk\bar{g}\bar{g}$...; 3) ... $gk\bar{g}\bar{g}$... и ... $kk\bar{g}k$...?

5.5. Показать, что слоистость упаковок ... $gk\bar{g}$... и ... $gk\bar{g}k$... одинакова. Чему она равна?

5.6. Какие из следующих шестислойных ПШУ эквивалентны друг другу: 1)... $ABABAC$...; 2)... $ABCACB$...; 3)... $ABACBC$...; 4)... $ABABCB$...

5.7. Определить, сколько различных упаковок описывают символы: ... $ABABAC$..., ... $ABCACAB$..., ... $ABCACBC$..., ... $ABABCA$..., ... $ABCACB$...

5.8*. Обосновать, почему в плотноупакованной структуре с КПУ могут быть заняты все T -пустоты, а в ГПУ – только половина.

5.9. Найти отношение параметров решетки c/a для идеальной двухслойной плотнейшей упаковки.

5.10. Ртуть кристаллизуется в структуре типа КПУ, деформированной вдоль тройной оси. Определить пр. гр. и позиции атомов ртути.

5.11. Вычислить коэффициент плотности упаковки равных шаров, центры которых располагаются по мотивам: а) простой кубической кладки; б) ОЦК; в) простой гексагональной кладки; г) ГПУ; д) КПУ; е) структуры алмаза.

5.12. Вычислить коэффициент плотности упаковки двух сортов шаров, большие из которых образуют КПУ, а меньшие занимают все: а) октаэдрические пустоты; б) тетраэдрические пустоты. Какие структурные типы представляют эти упаковки?

5.13. Вычислить радиусы шаров, размещающихся: а) в T -пустотах; б) O -пустотах.

5.14. В структуре La атомы образуют четырехслойную ПШУ. Определить параметры ячейки, если металлический радиус La равен 1,87 Å.

5.15. Вычислить параметры гексагональной ячейки плотноупакованной структуры α -Sm, если $c/a = 7,241$, а плотность металла равна 7,54 г/см³. Сколько слоев плотнейшей упаковки приходится на ячейку?

5.16*. В слоистой структуре некоторого хлорида атомы хлора образуют ГПУ, в которой атомы M заполняют O -пустоты так, что пустой слой чередуется со слоем, заполненным по корундовому закону (рис. 34, в). Определить стехиометрию хлорида.

5.17. Определить формулу форстерита, если в его структуре атомы кислорода образуют ГПУ, в которой атомы Mg занимают 1/2 O -пустот, а атомы Si – 1/8 T -пустот.

5.18. В кристаллической структуре $A_xB_2C_y$ атомы A и C совместно образуют ПШУ, а атомы B занимают 1/8 O -пустот. В другой структуре того же состава упаковку образуют атомы B и C , а атомы A занимают 1/2 T -пустот. Найти x и y .

5.19. Определить формулу герцинита, если в его структуре атомы кислорода образуют КПУ, в которой атомы Al занимают 1/2 O -пустот, а атомы Fe – 1/12 T -пустот.

5.20*. В структуре хлорида цезия и никеля Cs^+ и Cl^- образуют совместно ГПУ, а катионы Ni^{2+} занимают 1/4 O -пустот. Найти формулу хлорида.

5.21. В структуре хлорида калия и олова ионы K^+ и Cl^- совместно образуют КПУ, а катионы Sn^{4+} занимают 1/8 O -пустот. Найти формулу хлорида.

5.22. В структуре вольфрамата бария атомы Ba и O образуют ГПУ, а «ионы» W^{6+} занимают 1/6 O -пустот. Найти формулу соединения.

5.23. Определить формулу двойного оксида стронция и рения, если в его структуре атомы кислорода и часть атомов стронция образуют единую 8-слойную ПШУ, в которой «катионы» Re^{7+} и вторая часть атомов Sr занимают 1/8 и 1/16 O -пустот соответственно.

5.24. В структуре оксофторида меди и железа атомы O и F образуют КПУ, ионы Cu^{2+} занимают 1/2 октаэдрических пустот, а ионы Fe^{3+} – 1/8 тетраэдрических. Определить формулу соединения.

5.25. В структуре оксофторида лития и ниобия атомы O и F совместно образуют ГПУ, в которой атомы Li^+ занимает треть, а Nb^{5+} – 1/6 октаэдрических пустот. Найти формулу соединения.

5.26. В структуре искорита ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} занимают 3/5 O -пустот КПУ из атомов кислорода, а Si и половина ионов Fe^{3+} заполняют равное количество T -пустот. Определить формулу минерала.

5.27. Определить формулу оксифторида калия и титана, если в его структуре атомы кислорода, фтора и часть атомов калия образуют единую

КПУ с соотношением катионов и анионов AX_3 , в которой ионы Ti^{4+} и вторая часть атомов К занимают по 1/8 O -пустот.

5.28. Определить формулу оксифторида натрия и ванадия, если в его структуре атомы кислорода, фтора и часть атомов натрия образуют единую КПУ с соотношением катионов и анионов AX_3 , в которой ионы V^{5+} и вторая часть атомов Na занимают по 1/8 O -пустот.

5.29. В структуре оксифторида гидроксония и вольфрама атомы кислорода и фтора образуют КПУ, а W^{6+} заполняют 1/6 O -пустот. Найти формулу, если известно, что анион – двоянный по общей вершине октаэдр.

5.30. В соединении $A_mX_nY_p$ атомы X и Y образуют единую 9-слойную плотнейшую упаковку. Определить формулу, если известно, что атомы A заполняют октаэдрические пустоты между разноименными слоями (z и κ), атомы X находятся в слое z , атомы Y – в слое κ , а решетка Браве структуры – ромбоэдрическая.

6. Кристаллохимические расчеты

Задача 18. Вычислить рентгеновскую плотность гидрида лития LiH (структурный тип NaCl, параметр решетки $a = 4,085 \text{ \AA}$).

Решение. Можно воспользоваться известной формулой для расчета рентгеновской (теоретической) плотности: $d(\text{выч}) = M \cdot Z / (N \cdot V) = 1,66M \cdot Z / V$, где M – масса формульной единицы в углеродных единицах, V – объем ячейки в кубических ангстремах, N – число Авогадро, рентгеновская плотность получается в г/см^3 . На одну ячейку LiH приходится по четыре катиона лития и гидрид-аниона ($Z = 4$), формульная масса LiH составляет $1,008 + 6,939 = 7,947 \text{ у.е.}$, а объем ячейки равен $4,085^3 = 68,167 \text{ \AA}^3$. Отсюда вычисленная плотность равна $1,66 \cdot 7,947 \cdot 4 / 68,167 = 0,774 \text{ г/см}^3$.

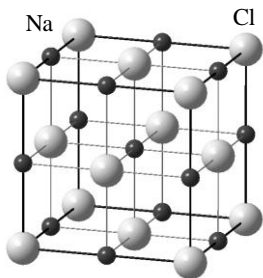


Рис. 7. Структура NaCl.

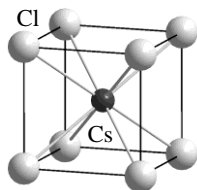


Рис. 8. Структура CsCl.

Задача 19. Найти коэффициент плотности упаковки для двух модификаций RbCl, которые относятся к структурным типам NaCl и CsCl.

Решение. Для расчета параметров решеток и плотностей упаковок обеих модификаций нужно воспользоваться таблицей физических ионных радиусов, откуда мы возьмем значения $r(\text{Rb}^+)$ и $r(\text{Cl}^-)$ для координационных чисел (КЧ) этих ионов в структурах NaCl и CsCl. В структуре NaCl (рис. 7) для обоих ионов КЧ = 6, а в структуре CsCl (рис. 8) соответственно

КЧ = 8. Отсюда для $r(\text{Rb}^+)$ и $r(\text{Cl}^-)$ в обеих структурах берем значения 1,66 и 1,67 Å (для типа NaCl); 1,75 и 1,69 Å (тип CsCl).

В структуре NaCl контакт катиона и аниона (минимальное расстояние между ними, см. рис. 7) осуществляется по ребру ячейки так, что ее параметр $a_{\text{NaCl}} = 2[r(\text{Rb}^+) + r(\text{Cl}^-)] = 6,66$ Å. С учетом числа формульных единиц в ячейке ($Z = 4$) **коэффициент плотности упаковки** ионов (*отношение общего объема ионов к объему ячейки*) в этой структуре равно: $k = 4 \times 4\pi [r^3(\text{Rb}^+) + r^3(\text{Cl}^-)] / 3a_{\text{NaCl}}^3 = 0,524$.

В структуре CsCl контакт ионов осуществляется по телесной диагонали ячейки (рис. 8), т.е. ее параметр $a_{\text{CsCl}} = 2[r(\text{Rb}^+) + r(\text{Cl}^-)] / \sqrt{3} = 3,97$ Å. С учетом числа формульных единиц в ячейке ($Z = 1$) получаем, что коэффициент плотности упаковки ионов в этой модификации $k = 4\pi [r^3(\text{Rb}^+) + r^3(\text{Cl}^-)] / 3a_{\text{CsCl}}^3 = 0,682$.

6.1. Вычислить отношение плотностей алмаза и графита.

6.2. Вычислить расстояние Ве–Те в структуре ВеТе типа сфалерита, если плотность кристаллов 5,59 г/см³.

6.3*. Плотность кристаллов KCl 1,98 г/см³. Вычислить параметр решетки и расстояние К–Cl.

6.4. Определить плотность кубических кристаллов SrCl₂ (структурный тип флюорита), если расстояние Sr–Cl равно 3,02 Å.

6.5. Вычислить плотность твердого водорода, кристаллизующегося по типу ГПУ в решетке с параметрами $a = 3,75$, $c = 6,12$ Å.

6.6. Найти число атомов алюминия в единице объема, если плотность алюминия 2,7 г/см³.

6.7. Определить число атомов в кубической ячейке железа с ребром $a = 2,27$ Å, если его плотность 7,8 г/см³.

6.8. Определить параметры гексагональной ячейки рения (ГПУ), если $c/a = 1,615$, а плотность металла 21,04 г/см³.

6.9. Вычислить расстояние Sn–Sn в сером олове (тип алмаза), если его плотность 5,765 г/см³.

6.10. Кристаллы предельного углеводорода имеют плотность 0,93 г/см³ и параметры ромбической решетки $a = 7,452$; $b = 4,965$; $c = 81,60$ Å при $Z = 4$. Найти формулу углеводорода.

6.11. Параметры моноклинной ячейки галогенида меди: $a = 6,85$; $b = 6,70$; $c = 3,30$ Å; $\gamma = 121^\circ$; $Z = 2$. Плотность равна 3,44 г/см³. Определить формулу галогенида.

6.12. Параметры ромбической ячейки нитрата щелочного металла равны: $a = 5,43$; $b = 9,17$; $c = 6,45$ Å; $Z = 4$; плотность 2,109 г/см³. Определить формулу нитрата.

6.13. Кристаллы бромзамещенного бензола имеют состав $C_6H_{6-x}Br_x$. Найти x , если плотность кристаллов $2,26 \text{ г/см}^3$, а параметры моноклинной ячейки равны $a = 15,46$; $b = 5,80$; $c = 4,11 \text{ \AA}$, $\gamma = 112,5^\circ$ при $Z = 1$.

6.14. Параметры моноклинной решетки одного из гидратов сульфата магния равны $a = 10,11$; $b = 7,21$; $c = 24,41 \text{ \AA}$, $\beta = 98,3^\circ$ при $Z = 8$, плотность $1,72 \text{ г/см}^3$. Найти число молекул воды в формуле.

6.15. Определить формулу тетрагональных кристаллов гидрата сульфата бериллия $BeSO_4 \cdot nH_2O$, если $a = 8,02$, $c = 10,75 \text{ \AA}$, $Z = 4$, а плотность равна $1,713 \text{ г/см}^3$.

6.16. Дефектный оксид железа $Fe_{1-x}O$ (вюстит) кристаллизуется в структуре NaCl с параметром решетки $a = 4,30 \text{ \AA}$ ($Z = 4$) и имеет плотность $5,72 \text{ г/см}^3$. Определить значение x .

6.17. Определить радиусы ионов в структуре LiI (СТ NaCl, $a = 6,00 \text{ \AA}$) в предположении, что иодид-ионы касаются друг друга.

6.18. Приняв, что центральный атом окружен касающимися его одноатомными лигандами, определить отношение их радиусов для случаев: а) кубической координации; б) тетрагонально-антипризматической координации. Сделать заключение, какая координация выгоднее.

6.19. При условии, что центральный атом окружен касающимися его одноатомными лигандами, определить отношение их радиусов для случаев: а) тетрагонально-пирамидальной координации; б) тригонально-бипирамидальной координации. Какая координация выгоднее?

6.20. Пользуясь таблицами кристаллохимических радиусов, определить параметры решеток следующих кристаллов: 1) Al, Pb, Ne (тип меди); 2) Ba, Cs, He (тип α -Fe); 3) Cd, Y, He (тип магния); 4) Si, Ge, α -Sn (тип алмаза); 5) KCl, AgBr, MgO (тип NaCl); 6) CsBr, TiI, NiAl (тип CsCl); 7) AgI, CdS, SiC (тип сфалерита); 8) BaF₂, CeO₂, SnMg₂ (тип CaF₂).

6.21. Кристаллы кальция, никеля и стронция имеют структуру типа КПУ. Определить атомные радиусы этих металлов.

6.22. Кристаллы натрия, ванадия и молибдена имеют структуру типа ОЦК. Определить атомные радиусы этих металлов.

6.23. В структуре β -кристаллита атомы кремния располагаются по мотиву алмаза, а атомы кислорода находятся в серединах всех кратчайших отрезков Si–Si. Пользуясь таблицами кристаллохимических радиусов, найти параметр кубической решетки.

6.24. Вычислить плотности двух модификаций (типы Mg и α -Fe): а) стронция; б) циркония.

6.25*. Вычислить металлический радиус натрия, если он кристаллизуется по типу ОЦК с $a = 4,28 \text{ \AA}$.

6.26. Найти ковалентный радиус Zn, если в структуре сфалерита $a = 5,41 \text{ \AA}$, а ковалентный радиус атома S равен $1,04 \text{ \AA}$.

6.27. Вычислить ван-дер-ваальсов радиус ксенона в его кристалле со структурой ГЦК, если его плотность равна $4,44 \text{ г/см}^3$.

6.28. Вычислить расстояния Ca–O в структурах перовскита CaTiO_3 ($a = 3,83 \text{ \AA}$) и CaO (тип NaCl, $a = 4,80 \text{ \AA}$). Чем объяснить разницу в расстояниях?

6.29. Вычислить поправочный коэффициент для металлических радиусов при переходе от КЧ = 12 к КЧ = 8, если для $\gamma\text{-Fe}$ (тип меди) $a = 3,564 \text{ \AA}$, а для $\alpha\text{-Fe}$ $a = 2,861 \text{ \AA}$.

7. Координация атомов и мотив структуры

Задача 20. В структуре соединения $A_m B_n O_p$ атомы кислорода окружают атомы A по тетраэдру, а атомы B – по октаэдру. Определить формулу соединения, если в ближайшей координационной сфере кислорода – один атом A и три атома B .

Решение. Вначале определим координационные числа (КЧ) по названым в условии задачи координационным полиэдрам: тетраэдру (КЧ = 4) и октаэдру (КЧ = 6). Теперь мы знаем окружение каждого атома и можем составить попарные соотношения между ними, которые выражают равенства чисел химических связей между этими атомами, посчитанные с обеих сторон (*локальные координационные балансы*). Так как атомы A окружены 4 атомами кислорода, а в окружение атома кислорода входит только один атом A , получаем: $4m = 1p$, откуда $m = p/4$. Для атомов B и O аналогично получится $6n = 3p$ и далее находим $n = p/2$. Подставляя выражения для коэффициентов m и n в формулу, получаем $A_{p/4} B_{p/2} O_p$, а умножая на 4 и деля на p , имеем окончательный ответ: AB_2O_4 .

Задача 21. В структуре соединения $\text{KMg}(\text{BO}_3)$ атомы калия и магния окружены атомами кислорода октаэдрически, бора – по треугольнику, а окружение всех атомов кислорода одинаково. Какова координация атомов кислорода? Соблюдается ли в структуре второе правило Полинга?

Решение. Из условия задачи следует, что атомы калия, магния и бора имеют КЧ = 6, 6 и 3 соответственно. Теперь можно воспользоваться локальными координационными балансами, чтобы узнать, сколько катионов какого сорта входит в окружение каждого атома кислорода. Обозначив числа атомов K, Mg и B вокруг атома кислорода как x , y и z соответственно, записываем три уравнения локальных координационных балансов, которые будут очень простыми: $6 \times 1 = 3x$, $6 \times 1 = 3y$, $3 \times 1 = 3z$. Отсюда получаем, что координационная сфера атома кислорода состоит из $2K + 2Mg + 1B$.

Для проверки выполнимости **второго правила Полинга** (*сумма валентных усилий катионов, сходящихся на анионе, равна его заряду*) сначала рассчитаем валентные усилия катионов, равные отношению их заряда и

КЧ. Тогда получаем, что $s(K^+) = 1/6$, $s(Mg^{2+}) = 2/6 = 1/3$ и $s(B^{3+}) = 3/3 = 1$. Суммируя валентные усилия катионов вокруг кислорода (с учетом их количества в его окружении), имеем: $2 \times 1/6 + 2 \times 1/3 + 1 \times 1 = 2$, т.е. второе правило Полинга выполняется точно.

7.1. Определить индексы в формуле соединения $A_m B_n X_p$, в координационной структуре которого атомы A и B тетраэдрически координированы атомами X , которые в свою очередь тетраэдрически окружены $2A$ и $2B$.

7.2. В структуре соединения $A_m B_n Cl_p$ атомы хлора образуют вокруг атомов A тетрагональную призму, а вокруг атомов B – квадрат. Найти простейшую формулу, если атомы хлора связаны с четырьмя атомами A и одним B .

7.3. Определить формулы двойного оксида циркония-скандия и оксонитрида циркония, если они имеют структуру типа флюорита с вакансиями в $1/7$ позиций анионов.

7.4*. Двойной оксид магния и марганца(IV) имеет структуру типа NaCl с вакансиями в $1/8$ катионных позиций, причем четверть атомов кислорода и все катионы сохраняют первоначальную координацию. Определить формулу и КЧ остальных атомов кислорода.

7.5. Нитрид-фторид магния имеет структуру типа NaCl с вакансиями в $1/4$ позиций атомов магния, причем катионы сохраняют первоначальную координацию. Определить формулу и КЧ анионов, если $KЧ(N) > KЧ(F)$.

7.6*. В гранате $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ все атомы Al окружены атомами кислорода по октаэдру, Ca – по тетрагональной антипризме. Какова координация атомов кислорода? Соблюдается ли второе правило Полинга?

7.7. В структуре ортосиликата кианита Al_2SiO_5 все атомы Al координированы октаэдрически. Определить координацию атомов O обоих типов, если в структуре строго выполняется второе правило Полинга. Сколько добавочных атомов кислорода в координационном полиэдре алюминия?

7.8. В структуре топаза $Al_2[SiO_4](F,OH)_2$ координация всех атомов Al одинакова ($KЧ = 6$). Определить КЧ кислорода и добавочных анионов, если в этой структуре соблюдается второе правило Полинга. Сколько добавочных анионов входит в координационную сферу алюминия?

7.9*. В структуре кольцевого силиката берилла атомы Al окружены атомами O по октаэдру, атомы Be – по тетраэдру. Координационное число всех концевых атомов кислорода одноэтажного шестичленного кольца равно 3. Определить формулу берилла.

7.10. В слоистой структуре серпентина $Mg_3[Si_2O_5](OH)_4$ «активные» атомы кислорода кремнекислородной сетки вместе с группами OH создают одинаковое октаэдрическое окружение вокруг атомов Mg. Исходя из формулы минерала и второго правила Полинга, определить КЧ анионов.

7.11. В слоистой структуре талька $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$ «активные» атомы кислорода двух противоположащих кремнекислородных сеток вместе с

группами ОН создают одинаковое октаэдрическое окружение вокруг атомов Mg. Исходя из формулы минерала и второго правила Полинга, определить КЧ анионов.

7.12. Каким может быть мотив структуры простого вещества, если КЧ его атомов равно: а) 1; б) 2; в) 3? Привести примеры.

7.13. Атомы *A* располагаются в вершинах кубической ячейки, атом *B* – в ее центре, атомы *C* – в центрах граней. Найти КЧ и КП всех атомов. Определить характер (мотив) структуры.

7.14. В структуре соединения AB_3 атомы одного сорта расположены в вершинах кубической ячейки, другого – в центрах ее граней. Определить координацию атомов обоих сортов и тип химической связи.

7.15*. В структуре дигидрофосфата калия KH_2PO_4 между атомами кислорода образуется водородная связь. Определить мотив структуры.

7.16. В структуре некоторого бинарного соединения атомы *A* расположены по вершинам гранецентрированного куба, атомы *B* – в серединах всех ребер, в центре ячейки и в центрах восьми октантов, на которые можно разделить ячейку тремя координатными плоскостями, проходящими через ее центр. Вывести формулу соединения и описать ее в терминах ПШУ.

7.17. В структуре $BeCl_2$ (пр. гр. *Ibam*, $Z = 4$) бериллий имеет тетраэдрическую координацию. Определить симметрию позиций атомов Be и Cl, установить мотив структуры.

7.18. В структуре ангидрита $CaSO_4$ (пр. гр. *Amma*, $Z = 4$) атомы кислорода имеют бидентатно-мостиковую координацию к Ca^{2+} . Каково КЧ кальция и симметрия позиций базисных атомов? Выполняется ли в структуре второе правило Полинга?

7.19. В структуре гетеролита $ZnMn_2O_4$ атомы кислорода образуют КПУ, а окружение атомов одного сорта одинаково. Определить возможные координации атомов. Соблюдается ли второе правило Полинга?

7.20. В структуре лангбейнита $K_2Mg_2(SO_4)_3$ координация всех односортных атомов одинакова. Установить КЧ катионов K^+ и Mg^{2+} с учетом характерной для них координации. Проверьте выполнимость второго правила Полинга. Какой мотив структуры можно предположить?

7.21. Доказать, что в бинарных соединениях при условиях одинаковой координации атомов одного элемента другим и отсутствии связей между одноименными атомами всегда выполняется второе правило Полинга.

8. Физические свойства и симметрия кристаллов

Задача 21. Кристалл NaCl поместили в однородное электрическое поле, вектор напряженности которого совпадает с направлением $[110]$. Найти симметрию кристалла в поле.

Решение. В соответствии с принципом Кюри симметрия кристалла в однородном поле описывается ТГС, которая определяется пересечением множеств элементов симметрии кристалла и поля, т. е. набором их общих элементов симметрии. В данном случае это пересечение ТГС $NaCl - O_h$ и однородного электрического поля – $C_{\infty v}$. Направление $[110]$ кристалла каменной соли совпадает с осью 2-го порядка, которая является линией пересечения двух взаимно перпендикулярных зеркальных плоскостей. Они определяют ТГС C_{2v} , которая является подгруппой ТГС $C_{\infty v}$. Следовательно, симметрия кристалла $NaCl$ при данном направлении электрического поля понижается до $C_{2v} = mm2$.

8.1. Группу симметрии эпсомита можно представить как подгруппу голоэдрической ромбической ТГС, полученную изъятием одной из операций II рода. Определить симметрию эпсомита, если известно, что его кристаллы могут обладать оптической активностью. Какая получится ТГС, если из группы ромбической голоэдрики изъять одну из операций I рода? Какие свойства можно ожидать у кристаллов с такой симметрией?

8.2. Из комплекса элементов симметрии голоэдрической группы тетрагональной сингонии изъята ось 2-го порядка. Что можно сказать о пьезо- и пироэлектрических свойствах таких кристаллов?

8.3. Из точечной группы 48-го порядка изъята операция симметрии 2-го порядка I рода. Может ли кристалл с такой симметрией обладать пьезо- или пироэффektenом?

8.4. Считая, что внешняя форма кристалла правильно передает его истинную симметрию, установить, какими из следующих свойств: пироэффekten, пьезоэффekten, оптическая активность, – могут обладать кристаллы, имеющие форму: 1) косоугольного параллелепипеда; 2) ромбоэдра; 3) тригональной дипирамиды; 4) тетрагональной пирамиды; 5) правильного тетраэдра.

8.5. К кристаллу дигидрофосфата калия (KDP) с ТГС $\bar{4}2m$ приложено однородное электрическое поле вдоль направлений: 1) $[001]$; 2) $[010]$; 3) $[110]$; 4) $[111]$. Найти симметрию кристалла в поле.

8.6. В каком направлении нужно приложить однородное электрическое поле к кристаллу сфалерита ZnS (ТГС $\bar{4}3m$), чтобы его симметрия понизилась до: 1) гексагональной; 2) ромбической; 3) моноклинной; 4) триклинной?

8.7. Титанат бария $BaTiO_3$ испытывает несколько сегнетоэлектрических фазовых переходов в последовательности пр. гр. $Pm\bar{3}m (Z=1) \rightarrow P4mm (Z=1) \rightarrow Pmm2 (Z=2) \rightarrow R3m (Z=1)$. Определить направления спонтанной деформации (поляризации) при каждом фазовом переходе относительно исходной кубической ячейки.

8.8. Определить симметрию кристалла с ТГС 432 в поле одноосного механического растяжения, приложенного вдоль кристаллографического направления: 1) [110]; 2) [110]; 3) [111]; 4) $[hk0]$; 5) $[hkl]$.

8.9*. Определить симметрию кристалла кварца (ТГС D_3) при одноосном механическом сжатии вдоль направления: 1) оси третьего порядка; 2) оси второго порядка.

8.10. Определить симметрию кристалла с ТГС $4/mmm$ в однородном магнитном поле, действующем в направлении: 1) вдоль оси 4-го порядка; 2) перпендикулярно оси 4-го порядка; 3) вдоль оси 2-го порядка.

8.11*. Определить ТГС кристаллов моноклинной и ромбической форм d -тартрата натрия и аммония.

8.12. Оптически одноосные кристаллы обнаруживают пирозэффект и вращают плоскость поляризации. Какой может быть их ТГС?

8.13. Кристаллы оптически изотропны, но проявляют пьезоэффект и оптическую активность. Какова симметрия кристаллов?

8.14. Как с помощью изучения пиро- и пьезоэлектрических свойств можно различить кристаллы симметрии $4/m$, 422 , $4mm$?

8.15. К какой из пространственных групп – $R32$, $R\bar{3}m$ или $R3m$ – надо отнести турмалин, который обладает пьезоэлектрическими свойствами?

8.16. К какой из пространственных групп – $I222$, $I2_12_12_1$, $Imm2$ или $Immm$ – надо отнести каламин, который обладает пьезоэлектрическими свойствами?

8.17. Для кристаллов сульфида кадмия рентгеновское исследование допускает три пр. гр.: $P6_3/mmc$, $P6_3mc$ и $P\bar{6}2c$. На какой из групп следует остановиться, если CdS – пьезоэлектрик?

8.18. Кристаллы некоторого минерала имеют точечную симметрию 32 . Можно ли сделать однозначный вывод о типе решетки Браве, если кристаллы обладают оптической активностью?

8.19. В ромбических кристаллах $AgNO_2$, проявляющих пьезоэлектрические свойства, кристаллографически эквивалентные нитрит-ионы имеют максимально возможную ТГС. Перечислить вероятные федоровские группы, если $Z = 2$.

9. Разные задачи

9.1*. Доказать, что в элементарной ячейке (которая построена на кратчайших трансляциях решетки) углы между ребрами лежат в пределах $60^\circ \leq \alpha, \beta, \gamma \leq 120^\circ$.

9.2. Доказать, что в кристаллах составов A_2B_5 и A_2B_7 по крайней мере три кристаллографически различных сорта атомов. Какие для этого случая возможны варианты и для каких сингоний они могут реализоваться?

9.3. Найти все координационные полиэдры для $KЧ \leq 8$, у которых все вершины симметрически эквивалентны, и определить их ТГС.

9.4. Найти все координационные полиэдры для $KЧ \leq 12$, у которых в кристалле может соблюдаться симметрическая эквивалентность всех вершин.

9.5. Борат-оксид алюминия и кобальта(II) изоструктурен минералу состава $Mg_5(SiO_4)_2(OH)_2$. Найти формулу бората.

9.6. Двойные нитриды лития с бериллием, алюминием и кремнием имеют структуру антифлюорита. Найти формулы соединений.

9.7. Оксидбромид калия и арсенид-нитрид кальция кристаллизуются в структуре антиперовскита. Найти формулы соединений.

9.8. В каких случаях структурный тип соединения $AХ$ может иметь антиизоструктурный аналог? Привести примеры.

9.9. Структура одной из модификаций галлия представляет собой КПУ атомов металла, растянутую вдоль четверной оси на 12,3 %. Определить пр. гр. и параметры тетрагональной ячейки Бравэ, если плотность вещества 6,588 г/см³.

9.10. Соединение $Sr_2MnGaO_{4,8}F_{1,2}$ имеет родственную перовскиту структуру с удвоением одного из параметров его ячейки и чередованием вдоль него этажей из полиэдров Mn и Ga, причем фторид-ионы не связаны с марганцем. Определить пр. гр., позиции атомов и процентное содержание фтора в позиции, где он локализован.

9.11. Каковы возможные пр. гр. ромбических сверхструктур, отличающиеся от структуры-прототипа с пр. гр. $Pnma$: а) удвоением одного из параметров ячейки; б) утроением одного из параметров?

9.12. Структура $Ca_4Fe_2Ti_2O_{11}$ ($a = 5,44$; $b = 30,22$; $c = 5,49$ Å) является производной от структурного типа перовскита. Найти матрицу перехода от ячейки прототипа и число формульных единиц в ячейке.

9.13. Структура α - $SrUO_4$ (пр. гр. $R\bar{3}m$, $a = 3,92$; $c = 18,44$ Å) является производной от структурного типа флюорита. Найти матрицу перехода от ячейки прототипа, число формульных единиц и распределение атомов по ПСТ структуры.

9.14. В структуре антимоната бария с ГПУ атомов кислорода соблюдается эквивалентность атомов одного сорта, а Ва располагается в позиции с симметрией $\bar{3}m$. Определить формулу соединения и симметрию позиций, занятых атомами O и Sb.

9.15. В структурах брусита $Mg(OH)_2$ (пр. гр. $P\bar{3}m1$, $a = 3,14$; $c = 4,76$ Å, $Z = 1$) и форстерита Mg_2SiO_4 (пр. гр. $Pbnm$, $a = 4,76$; $b = 10,21$; $c = 5,98$ Å) атомы кислорода образуют ГПУ, а атомы Mg занимают октаэдрические пустоты. Каково число формульных единиц в ячейке форстерита и какие ПСТ занимают атомы при условии наибольшей рациональности размещения?

9.16. В структурах брусита $Mg(OH)_2$ (пр. гр. $P\bar{3}m1$, $a = 3,14$; $c = 4,76$ Å, $Z = 1$) и норбергита – ортосиликата-фторида магния (пр. гр. $Pbnm$, $a = 4,79$;

$b = 10,20$; $c = 8,72 \text{ \AA}$) анионы образуют ГПУ. Определить формулу норбергита, координацию магния и анионов, если в структуре соблюдается второе правило Полинга. Распределить атомы по ПСТ при условии наиболее рационального размещения.

9.17. В структурах корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (пр. гр. $R\bar{3}c$, $a = 4,76$; $c = 13,00 \text{ \AA}$, $Z = 6$) и топаза – ортосиликата-фторида алюминия (пр. гр. $Pbnm$, $a = 4,65$; $b = 8,80$; $c = 8,40 \text{ \AA}$) анионы образуют ПШУ с 6 и 4 слоями на ячейку соответственно. Определить формулу топаза, координацию алюминия и анионов, если в структуре соблюдается второе правило Полинга. Распределить атомы по ПСТ при условии наиболее рационального размещения.

9.18. В SnI_4 (пр. гр. $P a \bar{3}$, $Z = 8$) атомы иода образуют плотнейшую кубическую упаковку. Доказать, что структура молекулярная.

9.19. Соединение эмпирического состава $4\text{NaCl} \cdot 4\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$ сходно по строению с CdI_2 и состоит из чередующихся хлоридных и гидроксидных слоев. Какова структурная формула соединения?

9.20. Определить состав структурных единиц кристалла и записать структурные формулы соединений $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_3$ и $\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{O}$, если первое из них – молекулярное, а во втором катион и анион имеют биядерное строение в виде двоядных по общей грани октаэдров вокруг атомов Мо.

9.21. В структуре бинарного соединения атомы A расположены по узлам гранецентрированного куба, а атомы B – по узлам объемноцентрированного. Определить тип решетки Браве, стехиометрию и координацию атомов, если один из атомов A занимает позицию 000, а один из атомов B – позицию $1/4 \ 1/4 \ 1/4$.

9.22. Иодид серебра (структура вюрцита ZnS) и иодид кадмия образуют ограниченные твердые растворы на основе обоих компонентов. К каким типам твердых растворов они относятся?

9.23. Фторид аммония образует твердые растворы с H_2O , KF , NH_4Cl , NH_4CN . К каким типам твердых растворов они относятся?

9.24. В структуре перовскита ABX_3 , в которой катионы A и B имеют КЧ = 12 и 6 соответственно, размеры ионов удовлетворяют правилу толерантности Гольдшмидта $r_A + r_X = t\sqrt{2}(r_B + r_X)$, где $t = 0,8\text{--}1,0$. Пользуясь таблицей ионных радиусов, подобрать не меньше 10 составов соединений, подчиняющихся этому правилу.

9.25. В структуре шпинели AB_2O_4 , в которой катионы A и B имеют КЧ = 4 и 6 соответственно, размеры ионов удовлетворяют правилу толерантности $r_A + r_O = t\sqrt{3}(r_B + r_O)/2$, где $t = 1,0\text{--}1,2$. Пользуясь таблицей ионных радиусов, подобрать не меньше 10 составов соединений, подчиняющихся этому правилу.

9.26. Определить значение постоянной Маделунга для одномерной решетки, состоящей из чередующихся катионов и анионов.

Блиц-тестирование

Начиная со второго занятия, перед каждой лекцией проводится 15-минутный тест (мини-контрольная) на знание студентами материала предыдущей лекции. Всего в течение семестра студент должен сдать 10 заданий по блиц-тестированию, охватывающие материал такого же числа лекций. В случае отсутствия студента на занятии по уважительной или неуважительной причине пропущенный им блиц-тест переписывается во внеучебное время в индивидуальном порядке. Блиц-тесты имеют существенное значение для вывода «оценки-автомата», т. к. их доля в общей сумме баллов составляет около 50 %.

Тест состоит из трех вопросов, из которых первые два – теоретические (обычно это определения терминов), а третий – небольшая задача или вопрос творческого характера, на размышление. Первые два вопроса обычно не вызывают затруднений, но требуют достаточно полного и точного воспроизведения определений, хотя и допускают их эквивалентные формулировки. Последнее может даже приветствоваться, ибо показывает способность студента творчески переосмысливать полученные знания и самостоятельно строить формулировки.

Задания для блиц-тестов оцениваются следующим образом:

- верные ответы на все три вопроса оцениваются на «отлично»;
- верные ответы на два вопроса оцениваются как «хорошо»;
- верный ответ на один вопрос оценивается как «удовлетворительно»;
- в случае трех неправильных ответов ставится оценка «неудовлетворительно».

Правильные ответы на первые два вопроса фактически обеспечивают оценку 4, а третий вопрос требует размышления и он наиболее труден – «на пятерку». Нужно учесть, что этот вопрос связан не только с разобранной в предыдущей лекции темой, но может содержать элементы более ранних тем. Такое тестирование заставляет студентов в целом более ответственно относиться к посещению занятий, записи и запоминанию материала лекций, помогает более прочному его усвоению.

Примеры контрольных вопросов, использованных для блиц-тестирования (большинство вопросов на определения терминов):

- 1) кристаллохимия;
- 2) элементарная ячейка;
- 3) отличие кристалла от аморфного тела;
- 4) закрытая операция симметрии;
- 5) правильная система точек;
- 6) когда молекула и хиральна, и полярна?

- 7) голоэдрическая точечная группа;
- 8) симморфная пространственная группа;
- 9) как изменится символ пр. гр. C_{3h} при круговой перестановке осей $xuz \rightarrow zxy \rightarrow yzx$?
- 10) характеристическое излучение;
- 11) систематические погасания;
- 12) можно ли определить структуру на I этапе рентгеноструктурного анализа?
- 13) структурный фактор;
- 14) R -фактор;
- 15) каково минимальное число уточняемых атомных параметров структуры?
- 16) основные стереохимические характеристики;
- 17) разупорядоченные структуры;
- 18) что можно сказать о структуре, где ион NH_4^+ имеет максимальную симметрию?
- 19) поляризуемость;
- 20) мотив структуры;
- 21) как изменится структурный мотив α -Fe при его деформации: вдоль оси 3-го порядка?
- 22) структурообразующие факторы;
- 23) критерии устойчивости структур;
- 24) выразить параметры ромбической ячейки ПШУ минимального объема через радиус шара;
- 25) гетеровалентный изоморфизм;
- 26) бертоллид;
- 27) NH_4F образует твердые растворы с H_2O , KF , NH_4Cl , NH_4CN . К каким типам твердых растворов они относятся?
- 28) морфотропия;
- 29) дисторсионный полиморфный переход;
- 30) указать виды родственности между СТ $NaCl$, ZnS (сфалерит и вюрцит), $NiAs$, CaF_2 .

ПОЯСНЕНИЯ И МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Преобразования кристаллографических систем координат

Иногда бывает нужно перейти от одной кристаллографической ячейки к другой, например, от непримитивной к примитивной, от косоугольной к прямоугольной и т. д. При этом важно знать, как при этом будут преобразовываться индексы (координаты) точек, прямых и плоскостей.

Пусть новые оси A , B и C выражаются через старые a , b и c векторными соотношениями:

$$\begin{cases} A = \alpha_{11}a + \alpha_{12}b + \alpha_{13}c \\ B = \alpha_{21}a + \alpha_{22}b + \alpha_{23}c \\ C = \alpha_{31}a + \alpha_{32}b + \alpha_{33}c \end{cases} \quad \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix} = (\alpha_{ij})$$

Совокупность коэффициентов (α_{ij}) называется **матрицей преобразования** старых осей в новые. Величина детерминанта $|\alpha_{ij}|$ этой матрицы равна отношению объемов V/v новой и старой ячеек, взятому со знаком «минус» или «плюс» в зависимости от того, меняется или нет ориентация тройки базисных векторов при преобразовании осей.

Можно найти и переход от новых осей к старым:

$$\begin{cases} a = \beta_{11}A + \beta_{12}B + \beta_{13}C \\ b = \beta_{21}A + \beta_{22}B + \beta_{23}C \\ c = \beta_{31}A + \beta_{32}B + \beta_{33}C. \end{cases} \quad \begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{31} & \beta_{32} & \beta_{33} \end{pmatrix} = (\beta_{ij}) = (\alpha_{ij})^{-1}$$

Матрица коэффициентов (β_{ij}) называется **обратной матрицей** перехода (от новых осей к старым). Ее детерминант $(\beta_{ij}) = v/V$ (опять же с учетом знака), т. е. $|\alpha_{ij}| |\beta_{ij}| = 1$. Кроме того, произведение прямой и обратной матриц преобразования равно единичной матрице. Элементы обратной матрицы, как известно, можно определить через элементы прямой матрицы: $(\beta_{ij}) = (-1)^{i+j} A_{ji}$, где $A = \det(\alpha_{ij})$, а A_{ij} – минор элемента α_{ij} , полученный вычеркиванием j -й строки и i -го столбца.

Рассмотрим теперь преобразование координат точек (или узлов). Соответствующий радиус-вектор можно выразить в старых и новых осях:

$$r = R = ma + nb + pc = XA + YB + ZC.$$

Подставив выражение для a , b и c через A , B и C в левую часть и сгруппировав соответствующие члены, получим

$$\begin{cases} X = \beta_{11}x + \beta_{21}y + \beta_{31}z \\ Y = \beta_{12}x + \beta_{22}y + \beta_{32}z, \\ Z = \beta_{13}x + \beta_{23}y + \beta_{33}z \end{cases}$$

т. е. матрица преобразования координат точек оказалась **транспонированной обратной матрицей** $(\beta_{ji}) = (\beta_{ij})^T$, у которой строки и столбцы поменялись местами. Такой тип преобразования называют **контравариантным**. По закону контравариантности преобразуются и индексы узловых рядов.

Чтобы вывести правила преобразования миллеровских индексов плоскостей из старых h, k, l в новые H, K, L , возьмем уравнение плоскости в форме $hx + ky + lz = N$ и подставим в него выражения для координат точки, которые, как мы теперь знаем, преобразуются контравариантно:

$$\begin{cases} x = \alpha_{11}X + \alpha_{21}Y + \alpha_{31}Z \\ y = \alpha_{12}X + \alpha_{22}Y + \alpha_{32}Z \\ z = \alpha_{13}X + \alpha_{23}Y + \alpha_{33}Z \end{cases}$$

Группируя слагаемые по X, Y, Z , приходим к новому уравнению плоскости:

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

$$\begin{cases} H = \alpha_{11}h + \alpha_{12}k + \alpha_{13}l \\ K = \alpha_{21}h + \alpha_{22}k + \alpha_{23}l \\ L = \alpha_{31}h + \alpha_{32}k + \alpha_{33}l \end{cases}$$

Это означает, что индексы плоскостей преобразуются по той же матрице, что и оси ячейки или, как говорят, по правилу **ковариантности**.

Закрытые операции и элементы симметрии

Важнейшим после решетки атрибутом кристаллической структуры является симметрия. **Симметрия** – *свойство геометрической фигуры при определенном преобразовании пространства приобретать новое положение, неотличимое от исходного (самосовмещаться)*.

Такую фигуру называют **симметричной**, а преобразование – **симметрическим преобразованием**, или **операцией симметрии**. Каждой операции симметрии соответствует **элемент симметрии**, который можно определить как *геометрическое место точек, переходящее в себя при симметрическом преобразовании*. В трехмерном пространстве элементы симметрии могут иметь вид точки, прямой или плоскости.

С алгебраической точки зрения любую операцию симметрии можно представить в виде линейного векторного уравнения:

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r}_0 + U\mathbf{r}, \quad (1)$$

где \mathbf{r}_0 – постоянный для данного преобразования вектор, \mathbf{r} и \mathbf{r}' – исходный и преобразованный радиус-векторы соответственно; U – фиксированная для данной операции симметрии *ортогональная* квадратная матрица, т. е. обладающая свойством $U^T U = E$, где E – единичная матрица.

Из последнего равенства вытекает, что $\det U = \pm 1$. В зависимости от знака этого детерминанта различают:

- 1) **операции симметрии I рода** ($\det U = +1$), которые связывают *конгруэнтно* равные (совмещающиеся при наложении) фигуры;
- 2) **операции симметрии II рода** ($\det U = -1$), которые связывают зеркально равные (*энантиоморфные*) фигуры.

Симметрические преобразования, оставляющие хотя бы одну (**особую** или **инвариантную**) точку фигуры неподвижной называют **закрытыми операциями симметрии**, которые характерны для конечных фигур. Если выбрать начало координат в особой точке фигуры, то всегда можно привести формулу преобразования (1) к виду $r' = Ur$. В общем случае все элементы матрицы ненулевые, но ее вид упрощается, если элемент симметрии расположен параллельно или перпендикулярно одной из осей координат.

При последовательном действии некоторого числа n закрытых симметрических преобразований мы неизбежно приходим к исходному положению точки, что соответствует равенству $U^n = E$. Данное число n действий называют **порядком закрытой операции (элемента) симметрии**. Иначе порядок операции симметрии можно определить как *полное число геометрически различных эквивалентных точек, размноженных данным симметрическим преобразованием*. Различают операции и элементы симметрии **нижнего порядка** (не более второго) и **высшего порядка** (третьего и более).

Таблица 1. Закрытые элементы симметрии

Элемент симметрии	Шёнфлис	Герман–Моген	Матрица преобразования (ось $\parallel z$)
Поворотная ось	C_n	n	$\begin{pmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi & 0 \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
Центр инверсии	i	$\bar{1}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
Зеркальная плоскость	σ	m	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
Зеркально-поворотная ось	S_n	—	$\begin{pmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi & 0 \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
Инверсионная ось	—	\bar{n}	$\begin{pmatrix} -\cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & -\cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$

Прим. 1. Матрицы даны в ортогональных координатах. 2. Угол $\varphi = 2\pi/n$ – элементарный угол поворота вокруг оси симметрии n -го порядка (положительный поворот – против часовой стрелки). 3. Соотношения между некоторыми элементами симметрии: $1 = i = S_2$; $2 = m = S_1$; $3 = 3 + i = S_6$; $4 = S_4$; $5 = 5 + 1 = S_{10}$; $6 = 3/m = S_3$.

К закрытым операциям симметрии I рода относятся **повороты** вокруг простых осей симметрии, а элементами симметрии II рода являются **центр инверсии, плоскость симметрии** и сложные оси симметрии – **инверсионно-поворотные** и **зеркально-поворотные**. Центр инверсии, плоскость симметрии и двойная ось относятся к закрытым элементам симметрии низшего (второго) порядка, высшие порядки имеют только оси симметрии, простые и сложные.

Если после поворота на угол $2\pi/n$ (n – порядок оси симметрии) следует инверсия в точке на оси поворота, говорят об **инверсионно-поворотной (инверсионной) оси**, а если поворот сопровождается одновременным отражением в плоскости, перпендикулярной оси, то такую ось называют **зеркально-поворотной**. Несмотря на видимое различие между этими типами осей, они сводятся друг к другу, поэтому достаточно пользоваться каким-то одним типом осей; в кристаллографии это инверсионные оси.

Соотношение между зеркально-поворотными и инверсионными осями необходимо знать потому, что они используются в двух разных сложившихся системах обозначений элементов симметрии. Физики и химики предпочитают **символику Шёнфлиса** с зеркально-поворотными осями, а кристаллографы пользуются **международной номенклатурой Германа–Могёна** с инверсионными осями. Обозначения закрытых элементов симметрии по Шёнфлису и по Герману–Могену и их матричные представления в ортогональных координатах даны в табл. 1.

Точечные группы симметрии, их символика и классификация

Точечная группа симметрии – *группа симметрии, составленная только из закрытых операций симметрии, оставляющих неподвижной хотя бы одну особую (инвариантную) точку симметричной фигуры.*

Поскольку порядок осей симметрии не ограничен, существует бесконечное множество ТГС. Самое простое их разделение – по старшинству элементов симметрии. В **низшую категорию** входят группы, содержащие только элементы симметрии не выше второго порядка, т. е. центры инверсии, двойные оси и зеркальные плоскости. Таких ТГС всего восемь. К **средней категории** относят группы с одной осью третьего или более высоких порядков. Таких ТГС бесконечное число. К **высшей категории** принадлежат группы с несколькими осями высших порядков, таких ТГС всего семь.

Точечные группы обычно обозначают символами Шёнфлиса или Германа–Могёна (международными). Первые акцентируют внимание на расположении элементов симметрии относительно осей высшего порядка, а международная символика – на положении элементов симметрии (парал-

лельном, перпендикулярном или диагональном) относительно осей кристаллографической координатной системы.

По Шёнфлису ТГС с единственной осью симметрии обозначают как C_n (n – порядок оси); буква i в индексе указывает на инверсионную ось. Для ТГС с единственной зеркально-поворотной осью принято обозначение S_n . Группы с n побочными двойными осями, перпендикулярными главной оси n -го порядка, обозначают D_n . Для обозначения зеркальных плоскостей используют дополнительные буквенные индексы: v – в группах C_{nv} для плоскостей, проходящих через главную ось; h – в группах C_{nh} и D_{nh} для плоскости, перпендикулярной главной оси; d – в группах D_{nd} для плоскостей, проходящих через главную ось и делящих пополам углы между побочными двойными осями; s – в группе C_s с единственной зеркальной плоскостью. Группы с несколькими осями высших порядков обозначают буквами T , O и I ; индексы h и d указывают на координатные (параллельные осям координат) и диагональные плоскости симметрии соответственно. При наличии обоих типов плоскостей в символ входят только координатные.

Символ точечной группы по Герману–Могену в развернутой форме (табл. 2) может содержать от одной до трех позиций, где указаны элементы симметрии в том или ином направлении (при их отсутствии пишут 1). Оси симметрии обозначают арабскими цифрами, равными порядку оси; в случае инверсионной оси над цифрой ставят черточку, зеркальную плоскость обозначают как m . Из сложных осей в символе ТГС используют лишь инверсионные оси, и только в том случае, если нет параллельной ей поворотной оси того же порядка. Одна позиция в символе ТГС присутствует только в случае наличия единственной оси первого порядка: 1 и $\bar{1}$. В других случаях заняты уже все три позиции развернутого символа ТГС. В группах низшей категории с двойными осями и зеркальными плоскостями символ ТГС указывает на их ориентацию относительно осей координат, например, $1m\bar{1}$ показывает, что нормаль зеркальной плоскости параллельна оси y . Перпендикулярность поворотной оси четного порядка и плоскости симметрии обозначается косой чертой: $12/m1$, $4/m\bar{2}m\bar{2}/m$. В группах средней категории первым стоит символ главной оси, параллельной оси z , и далее следуют двойные оси и/или плоскости в координатном побочном направлении, параллельном x , а также в диагональном направлении, соответствующем диагонали квадрата или длинной диагонали ромба с углом 120° , составляющих координатную грань ab . В символах ТГС высшей категории – кубических и икосаэдрических – в первой позиции идет координатное направление (оси 2, 4 и нормаль к плоскости), во второй – оси третьего порядка, в третьей – двойные оси и зеркальные плоскости в диагональных направлениях грани куба (кубические группы) или оси пятого порядка (икосаэдрические группы).

Таблица 2. Правила записи международного символа ТГС (развернутого)

Категория	Позиция в символе		
	1-я	2-я	3-я
Низшая	Ось, параллельная / плоскость, перпендикулярная оси X / оси Y / оси Z		
Средняя	Ось высшего порядка $\parallel z$ и \perp ей плоскость	Координатная плоскость или ось*	Диагональная плоскость или ось**
Высшая	Координатная ось и/или \perp ей плоскость	3 или $\bar{3}$	Диагональная ось и/или \perp ей плоскость

* Нормаль к плоскости или ось симметрии параллельны осям a или b .

** Нормаль к плоскости m или ось симметрии параллельны диагонали квадрата или длинной диагонали ромба с углом 120° , составляющих координатную грань ab .

Гораздо чаще пользуются сокращенными международными символами ТГС. В них записывают порождающие элементы симметрии, предпочитая среди них при наличии центра симметрии зеркальные плоскости, например, mmm , $4/mmm$ или $m\bar{3}m$. В случае наличия только оси, плоскости симметрии или оси с перпендикулярной ей зеркальной плоскостью в сокращенный символ ТГС входит лишь их обозначение: 2, 4, $\bar{6}$, m , $8/m$. В символах ТГС средней и высшей категорий побочные двойные оси или плоскости симметрии сохраняются, однако при их отсутствии единицу в соответствующей позиции опускают: 32 , $5m$, $7m$, $m\bar{3}$.

Наглядный способ классификации ТГС предложил П. Кюри. Он выделил **семь семейств точечных групп**, которые называют по телам вращения с предельными группами симметрии – **группами Кюри** (рис. 9). Каждая группа Кюри является надгруппой бесконечного множества ТГС, которая возникает при неограниченном возрастании порядка их осей симметрии.

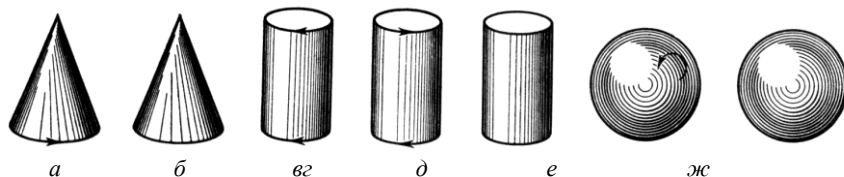


Рис. 9. Тела вращения и отвечающие им группы симметрии П. Кюри (даны обозначения групп по Шенфлису, в скобках – международные): a – вращающийся конус C_∞ (∞); b – неподвижный конус $C_{\infty v}$ (∞m); v – вращающийся цилиндр $C_{\infty h} = S_\infty$ ($\infty/m = \infty$); z – скрученный цилиндр D_∞ ($\infty 2$); d – неподвижный цилиндр $D_{\infty h}$ ($\infty/nm = \infty m$); e – шар с вращающимися точками поверхности K (2∞); zh – неподвижный шар K_h ($m\infty$)

1. Семейство вращающегося конуса содержит ТГС только с одной поворотной осью и обозначения групп совпадают с обозначениями соответствующих элементов симметрии. К низшей категории относятся группы $C_1 = 1$ и $C_2 = 2$, остальные ТГС принадлежат средней категории.

2. Семейство неподвижного конуса включает ТГС, получающиеся из групп предыдущего семейства добавлением n зеркальных плоскостей, проходящих через поворотную ось n -го порядка. В случае осей нечетного порядка эти плоскости эквивалентны, а для осей четного порядка существует два набора неэквивалентных плоскостей, что записывается двумя m в символе группы. К низшей категории принадлежат группы $C_s = m$ и $C_{2v} = mm2$, остальные ТГС относятся к средней категории.

3. Семейство вращающегося цилиндра содержит ТГС, имеющие либо единственную зеркально-поворотную (инверсионную) ось, или поворотную ось n -го порядка в сочетании с перпендикулярной к ней плоскостью симметрии. Группы $C_i = \bar{1}$ и $C_{2h} = 2/m$ входят в низшую категорию, остальные ТГС относятся к средней категории.

4. Семейство скрученного цилиндра включает ТГС, получающиеся из групп семейства вращающегося конуса добавлением n двойных («побочных») осей, перпендикулярных поворотной оси n -го порядка и образующих между собой углы $\alpha = \pi/n$. Для групп с осями нечетного порядка двойные оси эквивалентны, а в случае групп с осями четного порядка существуют два набора неэквивалентных осей 2, что записывается двумя двойками в символе группы. Группа $D_2 = 222$ принадлежит к низшей категории, а остальные ТГС – к средней.

5. Семейство неподвижного цилиндра объединяет ТГС, которые можно получить из групп семейства вращающегося цилиндра добавлением n зеркальных плоскостей, проходящих через главную ось. Это порождает столько же перпендикулярных ей двойных осей, которые могут располагаться двояко: совпадать с плоскостями симметрии или проходить по биссектрисам между их нормальными. К низшей категории принадлежит группа $D_{2h} = mmm$, остальные ТГС относятся к средней категории.

Оставшиеся два семейства ТГС с несколькими поворотными осями высшего порядка ($n = 3, 4, 5$) относятся к высшей категории. По количеству и взаимному расположению тройных осей эти группы также делятся на **кубические** (четыре тройных оси) и **икосаэдрические** ТГС (десять тройных осей).

6. Семейство шара с вращающимися точками поверхности включает три ТГС только с поворотными осями второго, третьего, четвертого или пятого порядков: $T = 23$, $O = 432$, $I = 235$.

7. Семейство неподвижного шара выводится из групп предыдущего семейства добавлением плоскостей симметрии или центра инверсии: $T_h = m\bar{3}$,

$T_d = \bar{4}3m$ – симметрия правильного тетраэдра, $O_h = m \bar{3} m$ – ТГС правильного октаэдра или куба, $I_h = m \bar{3} \bar{5}$ – ТГС правильного икосаэдра.

Точечные группы симметрии кристаллов. Сингонии

Если перейти к рассмотрению симметрии кристаллов, то вначале нужно отметить обязательное наличие пространственной решетки с ее главным свойством – трансляционной эквивалентностью, которая полностью подпадает под определение симметрии (см. выше). Это значит, что **решетка – обязательный компонент группы симметрии кристалла**. Поэтому *кристаллическую решетку называют трансляционной группой кристалла*. Наличие кристаллической решетки накладывает ограничение на порядок возможных осей симметрии. В курсах кристаллографии доказывается, что **в кристаллах могут быть только поворотные или инверсионные оси 2, 3, 4 и 6-го порядков**.

Ограничение сверху на порядок поворотных и инверсионных осей приводит к тому, что число ТГС кристаллов конечно и в сумме составляет 32. Их называют **кристаллографическими точечными группами** (синонимы: **виды симметрии кристаллов, кристаллографические классы**) и они описывают симметрию внешней формы (расположение граней) кристаллов. Кристаллы, принадлежащие этим группам, а также сами группы обычно классифицируют по **сингониям (кристаллографическим системам)**, отличающимся как набором элементов симметрии, так и формой ячейки.

Сингония – *кристаллографический тип кристалла (структуры), характеризующийся определенным набором старших элементов симметрии его ТГС и формой ячейки*. Различают следующие сингонии:

- 1) **триклинная** – ось 1-го порядка;
- 2) **моноклинная** – ось 2, $\bar{2}$ или $2/m$;
- 3) **ромбическая** – три перпендикулярных оси 2 и/или $\bar{2}$;
- 4) **тригональная** – одна ось 3-го порядка;
- 5) **тетрагональная** – одна ось 4-го порядка;
- 6) **гексагональная** – одна ось 6-го порядка;
- 7) **кубическая** – четыре оси 3-го порядка.

Сингонии, как и ТГС, различают по **категориям**: к **низшей** относят сингонии без элементов симметрии высшего порядка (триклинная, моноклинная и ромбическая), к **средней** – с одной осью высшего порядка (тригональная, тетрагональная и гексагональная), а в **высшей категории** (кубическая сингония) есть несколько осей высшего порядка. Распределение кристаллографических ТГС по сингониям приведено в табл. 3. Для каждой сингонии имеется точечная группа максимальной симметрии (наивысшего порядка), отвечающая симметрии самой решетки. Такие группы называют **голоэдрическими**.

Таблица 3. Кристаллографические точечные группы симметрии

Сингония	Герман-Моген	Шёнфлис	Элементы симметрии по Шёнфлису	Порядок ТГС
Триклинная	1	C_1	C_1	1
	$\bar{1}$	C_i	i	2
Моноклинная	2	C_2	C_2	2
	m	C_s	σ	2
	$2/m$	C_{2h}	$C_2 \perp \sigma_h (+i)$	4
Ромбическая	222	D_2	$3C_2$	4
	$mm2$	C_{2v}	$C_2 + 2\sigma_v$	4
	mmm	D_{2h}	$3C_2 \perp 3\sigma_h (+i)$	8
Тетрагональная	4	C_4	C_4	4
	4	S_4	S_4	4
	$4/m$	C_{4h}	$C_4 \perp \sigma_h (+i)$	8
	422	D_4	$C_4 \perp 4C_2$	8
	$4mm$	C_{4v}	$C_4 + 4\sigma_v$	8
	$42m$	D_{2d}	$S_4 + 2C_2 + 2\sigma_d$	8
	$4/mmm$	D_{4h}	$C_4 \perp 4C_2 + \sigma_h + 4\sigma_v (+i)$	16
Тригональная	3	C_3	C_3	3
	3	S_6	S_6	6
	32	D_3	$C_3 \perp 3C_2$	6
	$3m$	C_{3v}	$C_3 + 3\sigma_v$	6
	$\bar{3}m$	D_{3d}	$C_3 \perp 3C_2 + 3\sigma_d (+i)$	12
Гексагональная	6	C_6	C_6	6
	6	C_{3h}	S_3	6
	$6/m$	C_{6h}	$C_6 \perp \sigma_h$	12
	622	D_6	$C_6 \perp 6C_2$	12
	$6mm$	C_{6v}	$C_6 + 6\sigma_v$	12
	$\bar{6}m2$	D_{3h}	$S_3 + 3C_2 + \sigma_h + 3\sigma_v$	12
	$6/mmm$	D_{6h}	$C_6 \perp 6C_2 + \sigma_h + 6\sigma_v (+i)$	24
Кубическая	23	T	$4C_3 + 3C_2$	12
	$m\bar{3}$	T_h	$4C_3 + 3C_2 + 3\sigma_2 (+i)$	24
	$\bar{4}3m$	T_d	$3S_4 + 4C_3 + 6\sigma_3$	24
	432	O	$3C_4 + 4C_3 + 6C_2$	24
	$m\bar{3}m$	O_h	$3C_4 + 4C_3 + 6C_2 + 9\sigma_4 (+i)$	48

Прим. 1. Полужирным шрифтом выделены голоэдрические ТГС. 2. Для кубических ТГС индекс у зеркальной плоскости означает порядок оси, лежащей в этой плоскости.

Ячейки Браве

Стандартной ячейкой решетки является элементарная (примитивная) ячейка, построенная на трех кратчайших некомпланарных трансляциях. Однако форма элементарной ячейки не всегда отражает главные элементы симметрии кристалла, т. е. его сингонию. Например, существуют ромбические кристаллы, элементарная ячейка которых косоугольная (моноклинная или даже триклинная). Чтобы обойти это, приходится допускать непримитивные ячейки, наложив на их выбор некоторые условия (условия Браве), дающие однозначное решение. Вот эти условия:

1) форма ячейки должна соответствовать сингонии кристалла (ребра ячейки параллельны особым направлениям);

2) число прямых углов между ребрами ячейки должно быть максимальным;

3) с учетом первых двух условий объем ячейки должен быть минимальным.

Этим условиям кроме 6 примитивных ячеек, характерных для каждой сингонии (с учетом тождественности форм тригональной и гексагональной ячеек), удовлетворяют еще 8 центрированных ячеек. В сумме это дает 14 ячеек, которые получили название **ячейки Браве**, а соответствующие им решетки – **решетки Браве**. Ячейки Браве, виды их центрировки и правила выбора осей даны на рис. 10 и в табл. 4 и 5. Форма и параметры каждой ячейки Браве строго соответствуют симметрии кристалла.

Нужно иметь в виду, что в научной литературе ячейки Браве часто просто называют «элементарными ячейками», что создает путаницу, так как эти термины совпадают только в случае примитивных ячеек Браве.

Таблица 4. Семь сингоний и четырнадцать ячеек Браве

Сингония	Ячейки Браве	Оси симметрии	Параметры ячейки
Триклинная (<i>a</i>)	<i>P</i>	Нет осей симметрии	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Моноклинная (<i>m</i>)	<i>P, C</i>	Одна ось $C_2 \perp b$	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ромбическая (<i>o</i>)	<i>P, I, C</i> (<i>A, F</i>)	$C_2(\sigma_x) \perp C_2(\sigma_y) \perp C_2(\sigma_z)$	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тетрагональная (<i>t</i>)	<i>P, I</i>	Одна ось $C_4 \parallel c$	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тригональная (Ромбоэдрическая)	<i>P, R</i> (<i>R</i>)	Одна ось $C_3 \parallel c$	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ ($a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$)
Гексагональная (<i>h</i>)	<i>P</i>	Одна ось $C_6 \parallel c$	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Кубическая (<i>c</i>)	<i>P, I, F</i>	4 оси C_3 вдоль объемных диагоналей куба	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Таблица 5. Типы ячеек (параллелепипедов) Браве

Тип ячейки	Число узлов	Координаты узлов	Обозначение
Примитивная	1	0 0 0	<i>P</i>
Базо(боко)центрированная	2	0 0 0; 1/2 1/2 0 (0 1/2 1/2, 1/2 0 1/2)	<i>C</i> (<i>A</i> , <i>B</i>)
Объемноцентрированная	2	0 0 0; 1/2 1/2 1/2	<i>I</i>
Ромбоэдрическая	3	0 0 0; 1/3 2/3 2/3; 2/3 1/3 1/3	<i>R</i>
Гранецентрированная	4	0 0 0; 0 1/2 1/2; 1/2 0 1/2; 1/2 1/2 0	<i>F</i>

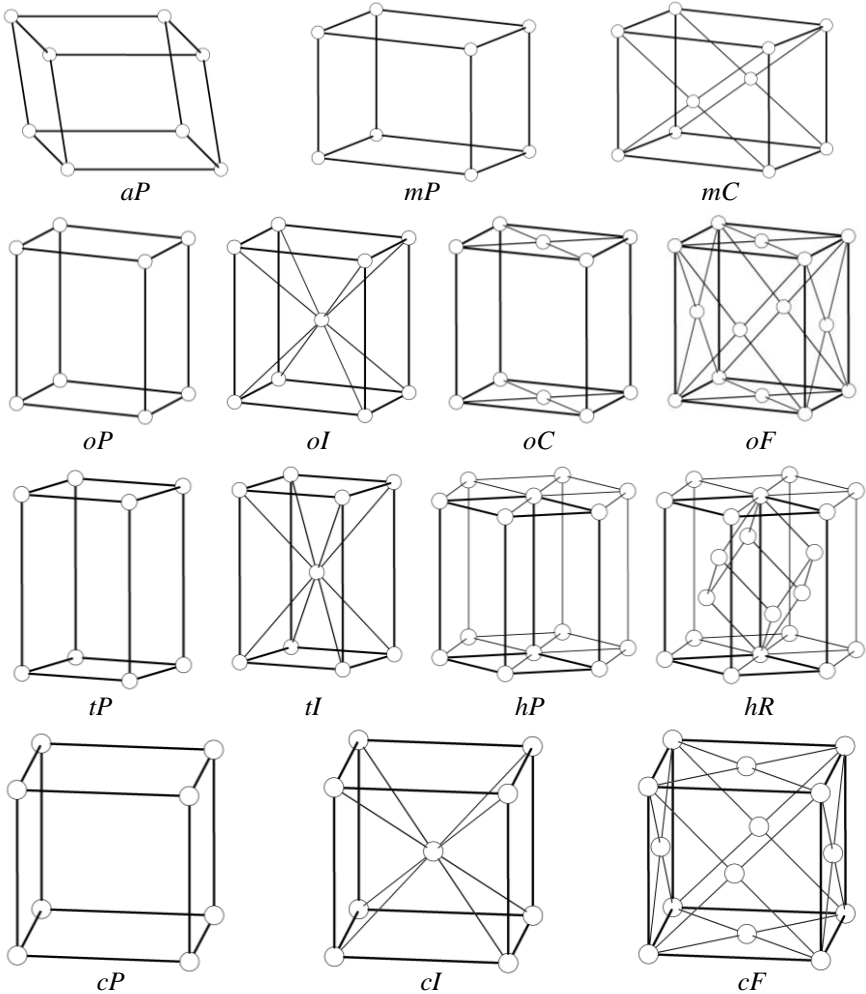


Рис. 10. Ячейки Браве (см. табл. 4 и 5)

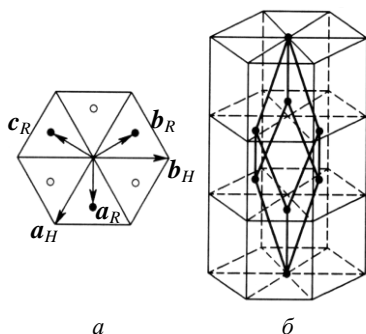


Рис. 11. Связь между примитивной ромбоэдрической и дважды центрированной гексагональной ячейками: a – план; b – аксонометрия

Связь между векторами обеих ячеек (рис. 11) дается соотношениями: $a_H = a_R - b_R$, $b_H = b_R - c_R$, $c_H = a_R + b_R + c_R$.

Отдельно нужно сказать о ромбоэдрической ячейке Браве. Часто под ней подразумевается **примитивная ромбоэдрическая ячейка** (обозначается символом P) с параметрами $a_R = b_R = c_R$, $\alpha_R = \beta_R = \gamma_R \neq 90^\circ$. Однако более полно условиям Браве удовлетворяет гексагональная установка ромбоэдрической ячейки, содержащая два дополнительных узла решетки, делящих длинную объемную диагональ гексагональной ячейки на три равные части (**дважды центрированная гексагональная ячейка** с символом R) и имеет параметры $a_H = b_H \neq c_H$, $\alpha_H = \beta_H = 90^\circ$, $\gamma_H = 120^\circ$.

Открытые операции симметрии

Для описания внутренней симметрии кристалла – симметрии трехмерно-периодической кристаллической структуры нужны не только закрытые, но и **открытые операции симметрии**, не оставляющие неподвижными (инвариантными) ни одной точки пространства. Важнейшая из них – **трансляция** – непеременимый атрибут кристаллической решетки. Сочетание трансляции с поворотом или зеркальным отражением дает еще два вида открытых операций симметрии – **винтовой поворот** и **скользящее отражение**. Этим операциям можно поставить в соответствие элементы симметрии – **винтовые оси** и **плоскости скользящего отражения**, относительно которых и происходят поворот или отражение с дальнейшим перемещением точки **параллельно элементу симметрии**.

Винтовые оси обозначаются международным символом n_p (n – *порядок винтовой оси*) и сочетают поворот на угол $2\pi/n$ и последующий сдвиг вдоль параллельной ей трансляции t на величину t/p ($1 \leq p \leq n - 1$). Винтовые оси, как и обычные поворотные, инверсионные или зеркальные, могут быть только 2, 3, 4 и 6-го порядков (рис. 12). Винтовые оси высших порядков могут быть **энантиоморфными** (правыми и левыми), для правой оси положительным направлением поворота принят поворот против часовой стрелки. Энантиоморфными являются оси 3_1 и 3_2 , 4_1 и 4_3 , 6_1 и 6_5 , 6_2 и 6_3 (правые оси указаны первыми), оси 4_2 и 6_3 нейтральные.

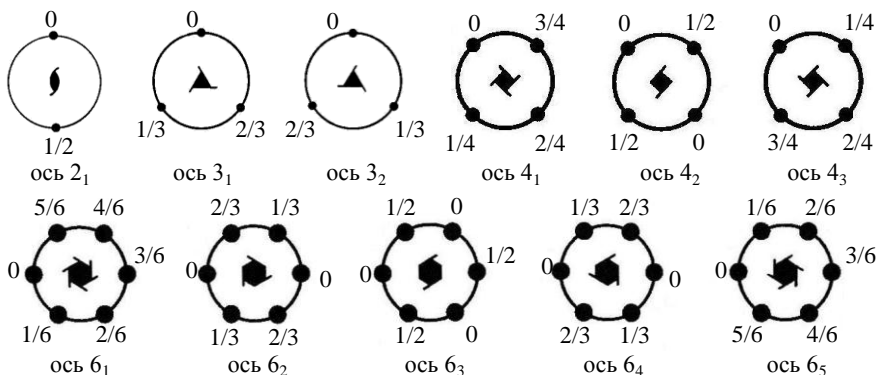


Рис. 12. Обозначение и действие винтовых осей симметрии

Плоскости скользящего отражения сочетают обычное зеркальное отражение с перемещением точки на **половину одной из параллельных плоскости трансляций** (*трансляционная компонента скольжения*). Наиболее прост случай, когда скольжение происходит вдоль одного из ребер ячейки, в соответствии с этим такие плоскости обозначают буквами a , b или c (рис. 13). Более сложен случай, когда скольжение происходит одновременно

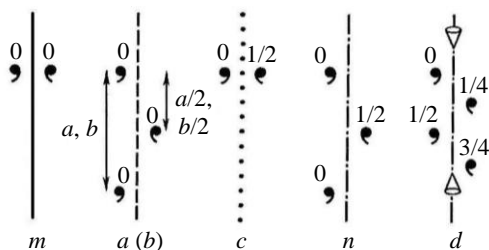


Рис. 13. Обозначение и действие плоскостей скользящего отражения

вдоль двух координатных осей, т. е. вдоль диагонали одной из граней ячейки. Такие плоскости называют **клино-плоскостями**. Если грань не центрирована, трансляция скольжения равна половине диагонали (плоскость n), если грань центрирована – четверти диагонали (плоскость d , «алмазная» плоскость).

Любую открытую операцию симметрии, как и закрытую, можно представить в алгебраической форме $r' = r_0 + Ur$, где r и r' – исходный и преобразованный радиус-векторы точки соответственно, r_0 – трансляционная компонента преобразования, U – матричная (закрытая) компонента преобразования. Вид матрицы преобразования упрощается, если элемент симметрии расположен параллельно или перпендикулярно одной из осей координат. Как и раньше, $U^T U = E$, а $\det U = 1$ для параллельного переноса и винтового поворота (операции симметрии I рода) и $\det U = -1$ для скользящего отражения (операция симметрии II рода).

Выражения для матриц открытых операций симметрии и соответствующих им векторов переноса в ортогональных осях приведены в табл. 6. Из таблицы видно, что **параллельные** открытому элементу симметрии компоненты вектора переноса определяют **сдвиг пространства** вдоль этого элемента, а перпендикулярные компоненты указывают **положение** элемента симметрии относительно начала координат (последнее справедливо и для закрытых элементов симметрии).

Таблица 6. Аналитическое представление открытых операций симметрии

Операция (элемент) симметрии	Положение элемента симметрии	Матрица преобразования*	Вектор переноса $r_0 = r_{\parallel} + r_{\perp}$
Трансляция	$T \parallel z$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$
Винтовая ось n_p ($1 \leq p \leq n-1$)	$n_p \parallel z \perp x, y$ точка $M(x_0, y_0, 0) \in n_p$	$\begin{pmatrix} \cos\varphi^{**} & \sin\varphi & 0 \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ p/n \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} x_0(1 - \cos\varphi) - y_0\sin\varphi \\ x_0\sin\varphi + y_0(1 - \cos\varphi) \\ 0 \end{pmatrix}$
Скользкая плоскость a (пл. a)	пл. $a \perp z \perp x, y$ точка $M(0, 0, z_0) \in m_a$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1/2 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2z_0 \end{pmatrix}$
Скользкая плоскость b (пл. b)	пл. $b \perp z \perp x, y$ точка $M(0, 0, z_0) \in m_b$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2z_0 \end{pmatrix}$
Скользкая плоскость n (пл. n)	пл. $n \perp z \perp x, y$ точка $M(0, 0, z_0) \in m_n$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2z_0 \end{pmatrix}$

* В декартовых (ортогональных) координатах.

** $\varphi = 2\pi/n$ – элементарный угол поворота вокруг оси симметрии n -го порядка (положительный поворот – против часовой стрелки).

Пространственные группы симметрии

Используя правила взаимодействия закрытых и открытых элементов симметрии кристаллических структур, можно вывести различные **пространственные группы симметрии**. Их обозначения в международной системе (по Герману–Могену) напоминают символику ТГС, но с обязательным добавлением типа ячейки Браве. Символ пр. гр. содержит от двух до четырех позиций (табл. 7). Координатные и диагональные оси проходят в направлениях осей a, b или их диагонали, а соответствующие плоскости им перпендикулярны.

В сокращенном символе пр. гр. всегда стоят старшие (порождающие) оси или плоскости, а если направление представлено двойной поворотной

или винтовой осью и перпендикулярной ей плоскостью, то указывают плоскость (кроме моноклинной сингонии). Среди параллельных осей наиболее старшей является ось высшего порядка, а среди плоскостей – зеркальная плоскость. Если же направление не содержит элемента симметрии, то в соответствующую позицию пишут 1 (например, $P312$, $P3m1$).

Таблица 7. Правила записи международного символа пространственной группы симметрии (сокращенного)

Сингония	Позиция в символе			
	1-я	2-я	3-я	4-я
Триклинная	Тип ячейки Браве	Имеющийся элемент симметрии	—	—
Моноклинная		Ось 2 или 2_1 и \perp ей плоскость симметрии	—	—
Ромбическая		Плоскость (перпендикулярная) или ось (параллельная) оси X оси Y оси Z		
Тетрагональная, тригональная, гексагональная		Ось высшего порядка $\parallel z$ и \perp ей плоскость симметрии	Координатная плоскость или ось	Диагональная плоскость или ось
Кубическая		Координатная плоскость или ось	3 или $\bar{3}$	Диагональная плоскость или ось

В развернутой записи символа пр. гр. в позиции, соответствующей какому-то направлению, указывают полный набор старших элементов симметрии, параллельных и перпендикулярных этому направлению: $F 4_1/d \bar{3} 2/m$ соответствует сокращенному символу $F d \bar{3} m$.

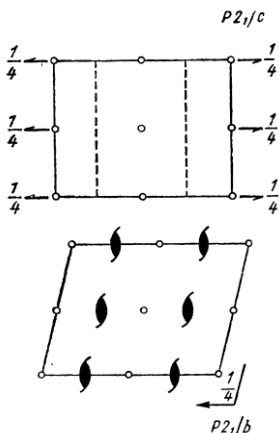


Рис. 14. Графики пр. гр. $P2_1/c$ в двух установках

Для описания пространственной группы пользуются ее графиком, где обычно изображают проекцию пр. гр. на одну из координатных плоскостей (рис. 15).

Как и в случае ТГС, символ и графическое представление пр. гр. может зависеть от **установки** кристалла, т. е. от положения элементов симметрии относительно осей координат. **Стандартные установки** пространственных групп описаны в «*Международных таблицах по кристаллографии*» («**International Tables for Crystallography**»). В моноклинной сингонии применяют две стандартные установки: классическую **минералогическую** (особое направление параллельно оси b) и **рациональную** (особое направление вдоль оси c). Группу

$P2_1/c$ (в минералогической установке) можно перевести в рациональную установку, если направить винтовую ось не вдоль оси c , а вдоль оси b . Тогда вместо символа $P2_1/c$ та же пространственная группа приобретет символ $P2_1/a$ или $P2_1/b$ (см. рис. 14).

Поэтому в «Международных таблицах», а иногда и в научной литературе, рядом с международным символом приводится символ Шёнфлиса, который не зависит от выбора координатной системы. Например, $P2_1/c = P2_1/a = C_{2h}^5$ или $C2mm = Amm2 = C_{2v}^{14}$. Символ Шёнфлиса обозначает кристаллографическую ТГС, отвечающую данной пр. гр., а верхний индекс – лишь номер последней в ее пределах.

Так как пространственных групп – 230, а кристаллографических ТГС только 32, легко понять, что одной ТГС может соответствовать несколько пр. гр. Это дает другой, наиболее распространенный способ классификации пр. гр. – по кристаллографическим классам и сингониям (табл. 8).

Эта связь симметрии внешней формы (ТГС) и внутреннего строения (пр. гр.) дает возможность легко переходить от одной к другой. Например, для установления хиральности пространственной группы достаточно вспомнить, что в хиральных ТГС будут присутствовать только поворотные оси. Отсюда легко составить список хиральных кристаллографических ТГС, их одиннадцать: 1, 2, 222, 4, 422, 3, 32, 6, 622, 23, 432. Им соответствуют 65 хиральных пр. гр., из них имеется 11 пар **энантиоморфных групп**. Последние содержат винтовые оси высших порядков, которые могут быть правыми или левыми. Если структура принадлежит к одной из таких пространственных групп, то энантиоморфная структура относится к энантиоморфной группе. В случае остальных 43 хиральных пр. гр. «правые» и «левые» структуры принадлежат к одной группе.

Полярные группы (точечные или пространственные) относятся к семействам вращающегося или неподвижного конусов и имеют **полярное единичное направление, проходящее вдоль единственной поворотной или винтовой оси** (в ТГС или пр. гр. с единственной плоскостью симметрии полярно любое направление, лежащее в ней, в группах 1 и $P1$ – любое). Полярных кристаллографических ТГС всего десять: 1, 2, m , $mm2$, 4, $4mm$, 3, $3m$, 6, $6mm$; им соответствуют 68 полярных пр. гр. Во всех полярных ТГС не одна особая точка, а бесконечное число. В группах с одной осью симметрии они составляют особую прямую, а в группах m и 1 – особую плоскость и всё пространство, соответственно. Так как при сдвиге вдоль особой прямой или особой плоскости геометрия фигуры не изменится, говорят, что **в полярных группах симметрии начало координат не фиксировано**. Это же полностью относится и к пространственным группам. В полярных пр. гр. с единственной осью структура всегда имеет одну степень свободы, в пр. гр. с одной плоскостью – две, а в группе $P1$ – три. Поэтому в этих группах у одного из атомов фиксируют соответственно одну, две или три координаты.

Таблица 8. Пространственные группы симметрии

Сингония	ТГС	Символ группы						
Триклинная (2 группы)	1	<i>P</i>1						
	1	<i>P</i> $\bar{1}$						
Моноклинная (13 групп)	2	<i>P</i>2	<i>P</i> 2 ₁	<i>C</i>2				
	<i>m</i>	<i>P</i>m	<i>P</i> <u><i>c</i></u>	<i>C</i>m	<u><i>C</i>c</u>			
	2/ <i>m</i>	<i>P</i>2/<i>m</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>	<i>C</i>2/<i>m</i>	<u><i>P</i>2/<i>c</i></u>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<u><i>C</i>2/<i>c</i></u>	
Ромбическая (59 групп)	222	<i>P</i>222	<i>P</i> 222 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>C</i> 222 ₁	<i>C</i>222	<i>F</i>222
	<i>mm</i> 2	<i>P</i>mm2	<i>P</i> mc2 ₁	<u><i>P</i>cc2</u>	<u><i>P</i>ma2</u>	<i>P</i> ca2 ₁	<u><i>P</i>nc2</u>	<i>P</i> mn2 ₁
		<u><i>P</i>ba2</u>	<i>P</i> na2 ₁	<u><i>P</i>nn2</u>	<i>C</i>mm2	<i>C</i> mc2 ₁	<u><i>C</i>cc2</u>	<i>A</i>mm2
<u><i>A</i>bm2</u>		<u><i>A</i>ma2</u>	<u><i>A</i>ba2</u>	<i>F</i>mm2	<u><i>F</i>dd2</u>	<i>I</i>mm2	<u><i>I</i>ba2</u>	
<u><i>I</i>ma2</u>								
<i>mmm</i>	<i>P</i>mmm	<u><i>P</i>nnn</u>	<u><i>P</i>ccm</u>	<u><i>P</i>ban</u>	<i>P</i> mma	<i>P</i> nna	<i>P</i> mna	
	<i>P</i> cca	<i>P</i> bam	<i>P</i> ccn	<i>P</i> bcm	<i>P</i> nnm	<i>P</i> mmn	<i>P</i> bcn	
	<i>P</i> bca	<i>P</i> nma	<i>C</i> cm	<i>C</i> mca	<i>C</i>mmm	<u><i>C</i>ccm</u>	<u><i>C</i>mma</u>	
	<u><i>C</i>cca</u>	<i>F</i>mmm	<u><i>F</i>ddd</u>	<i>I</i>mmm	<u><i>I</i>bam</u>	<i>I</i> bca	<u><i>I</i>mma</u>	
Тетрагональная (68 групп)	4	<i>P</i>4	<i>P</i> 4 ₁	<i>P</i> 4 ₂	<i>P</i> 4 ₃	<i>I</i>4	<i>I</i> 4 ₁	
	4	<i>P</i> $\bar{4}$	<i>I</i> $\bar{4}$					
	4/ <i>m</i>	<i>P</i>4/<i>m</i>	<i>P</i> 4 ₂ / <i>m</i>	<u><i>P</i>4/<i>n</i></u>	<i>P</i> 4 ₂ / <i>n</i>	<i>I</i>4/<i>m</i>	<i>I</i> 4 ₁ / <i>a</i>	
	422	<i>P</i>422	<i>P</i> 42 ₁ 2	<i>P</i> 4 ₁ 22	<i>P</i> 4 ₁ 2 ₁ 2	<i>P</i> 4 ₂ 22	<i>P</i> 4 ₂ 2 ₁ 2	<i>P</i> 4 ₃ 22
	4 <i>mm</i>	<i>P</i>4mm	<u><i>P</i>4bm</u>	<i>P</i> 4 ₂ <i>cm</i>	<i>P</i> 4 ₂ <i>nm</i>	<u><i>P</i>4cc</u>	<u><i>P</i>4nc</u>	<i>P</i> 4 ₂ <i>mc</i>
		<i>P</i> 4 ₂ <i>bc</i>	<i>I</i>4mm	<u><i>I</i>4cm</u>	<i>I</i> 4 ₁ <i>md</i>	<u><i>I</i>4₁cd</u>		
42 <i>m</i>	<i>P</i> $\bar{4}$ 2 <i>m</i>	<u><i>P</i> $\bar{4}$ 2 <i>c</i></u>	<i>P</i> $\bar{4}$ 2 ₁ <i>m</i>	<i>P</i> $\bar{4}$ 2 ₁ <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{4}$ <i>m</i> 2	<u><i>P</i> $\bar{4}$ <i>c</i> 2</u>	<u><i>P</i> $\bar{4}$ <i>b</i> 2</u>	
	<u><i>P</i> $\bar{4}$ <i>n</i> 2</u>	<i>I</i> $\bar{4}$ <i>m</i> 2	<u><i>I</i> $\bar{4}$ <i>c</i> 2</u>	<i>I</i> $\bar{4}$ 2 <i>m</i>	<i>I</i> $\bar{4}$ 2 <i>d</i>			

Сингония	ТГС	Символ группы						
Тетрагональная (68 групп)	4/ <i>mmm</i>	<i>P4/mmm</i>	<i><u>P4/mcc</u></i>	<i><u>P4/nbm</u></i>	<i><u>P4/nnc</u></i>	<i><u>P4/mbm</u></i>	<i><u>P4/mnc</u></i>	<i><u>P4/nmm</u></i>
		<i><u>P4/ncc</u></i>	<i><u>P4₂/mmc</u></i>	<i><u>P4₂/mcm</u></i>	<i><u>P4₂/nbc</u></i>	<i><u>P4₂/nnm</u></i>	<i><u>P4₂/mbc</u></i>	<i><u>P4₂/mmm</u></i>
		<i><u>P4₂/nnc</u></i>	<i><u>P4₂/ncm</u></i>	<i>I4/mmm</i>	<i><u>I4/mcm</u></i>	<i><u>I4₁/amd</u></i>	<i><u>I4₁/acd</u></i>	
Тригональная (25 групп)	3	<i>P3</i>	<i><u>P3₁</u></i>	<i><u>P3₂</u></i>	<i>R3</i>			
	3	<i>P 3</i>	<i>R 3</i>					
	32	<i>P312</i>	<i>P321</i>	<i><u>P3₁12</u></i>	<i><u>P3₁21</u></i>	<i><u>P3₂12</u></i>	<i><u>P3₂21</u></i>	<i>R32</i>
	3 <i>m</i>	<i>P3m1</i>	<i>P31m</i>	<i><u>P3c1</u></i>	<i><u>P31c</u></i>	<i>R3m</i>	<i><u>R3c</u></i>	
	3 <i>m</i>	<i>P 3 1 m</i>	<i><u>P 3 1 c</u></i>	<i>P 3 m 1</i>	<i><u>P 3 c 1</u></i>	<i>R 3 m</i>	<i><u>R 3 c</u></i>	
Гексагональная (27 групп)	6	<i>P6</i>	<i><u>P6₁</u></i>	<i><u>P6₅</u></i>	<i><u>P6₂</u></i>	<i><u>P6₄</u></i>	<i><u>P6₃</u></i>	
	6	<i>P 6</i>						
	6/ <i>m</i>	<i>P6/m</i>	<i><u>P6₃/m</u></i>					
	622	<i>P622</i>	<i><u>P6₁22</u></i>	<i><u>P6₅22</u></i>	<i><u>P6₂22</u></i>	<i><u>P6₄22</u></i>	<i><u>P6₃22</u></i>	
	6 <i>mm</i>	<i>P6mm</i>	<i><u>P6cc</u></i>	<i><u>P6₃cm</u></i>	<i><u>P6₃mc</u></i>			
	6 <i>m</i> 2	<i>P 6 m 2</i>	<i><u>P 6 c 2</u></i>	<i>P 6 2 m</i>	<i><u>P 6 2 c</u></i>			
	6/ <i>mmm</i>	<i>P6/mmm</i>	<i><u>P6/mcc</u></i>	<i><u>P6₃/mcm</u></i>	<i><u>P6₃/mmc</u></i>			
Кубическая (36 групп)	23	<i>P23</i>	<i>F23</i>	<i>I23</i>	<i><u>P2₁3</u></i>	<i><u>I2₁3</u></i>		
	<i>m 3</i>	<i>P m 3</i>	<i><u>P n 3</u></i>	<i>F m 3</i>	<i><u>F d 3</u></i>	<i>I m 3</i>	<i><u>P a 3</u></i>	<i><u>I a 3</u></i>
	432	<i>P432</i>	<i><u>P4₂32</u></i>	<i>F432</i>	<i><u>F4₁32</u></i>	<i>I432</i>	<i><u>P4₃32</u></i>	<i><u>P4₁32</u></i>
	43 <i>m</i>	<i>P 4 3 m</i>	<i>F 4 3 m</i>	<i>I 4 3 m</i>	<i><u>P 4 3 n</u></i>	<i><u>F 4 3 c</u></i>	<i><u>I 4 3 d</u></i>	
	<i>m 3 m</i>	<i>P m 3 m</i>	<i><u>P n 3 n</u></i>	<i><u>P m 3 n</u></i>	<i><u>P n 3 m</u></i>	<i>F m 3 m</i>	<i><u>F m 3 c</u></i>	<i><u>F d 3 m</u></i>
		<i><u>F d 3 c</u></i>	<i>I m 3 m</i>	<i><u>I a 3 d</u></i>				

Прим. Симморфные пр. гр. выделены полужирным шрифтом, гемисимморфные – подчеркнуты, обычным шрифтом показаны асимморфные группы.

Правильные системы точек пространственных групп

Размножение какой-либо точки элементами симметрии пространственной группы приводит к **правильной системе точек** (ПСТ), которые **преобразуются друг в друга всеми симметрическими операциями группы**. PST можно получить из одной исходной точки, называемой **базисной**, размножив ее элементами симметрии группы. Координаты каждой точки PST выводятся из координат базисной точки с помощью матриц симметрических преобразований.

Если каждую из координат x , y , z базисной точки можно выбрать произвольно, говорят, что эта точка находится в **общем положении**. Позиция точки является **частной**, если ее координаты связаны между собой или фиксированы за счет расположения на элементе симметрии. **Частные положения** в пр. гр. занимают точки на каком-либо **закрытом элементе симметрии**, ибо только тогда при его действии точка PST перейдет сама в себя и кратность PST уменьшится. Частая ошибка – отнесение к частным положениям точек на винтовых осях и плоскостях скользящего отражения. Однако из-за наличия трансляционных компонентов этих операций симметрии точка займет не то же, а новое положение, поэтому такие PST принадлежат не к частной, а к общей позиции (тривиальная симметрия $C_1 = 1$).

Общие и частные позиции характеризуют двумя основными параметрами – числом точек соответствующей или правильной системы (**кратность позиции**) и **симметрией положения**. Кратность PST для любой пр. гр. бесконечна из-за наличия трансляций решетки. Поэтому для удобства **принято в пространственных группах относить кратность правильной системы точек на ячейку Браве**. *Кратность PST будет максимальной, если базисная (исходная) точка будет в общем положении (общей позиции)*. Существует простая связь между пр. гр. и сходственной ей ТГС: **кратность общей позиции пр. гр. равна произведению порядка сходственной ТГС на число узлов ячейки Браве**. Симметрии положения соответствует определенный числовой параметр – **величина симметрии**, равная порядку ТГС позиции. Соотношение между **кратностью частной позиции** пр. гр. и ее симметрией можно выразить формулой:

$$\frac{\text{кратность общей PST группы}}{\text{величина симметрии позиции}}$$

Поэтому второй важнейшей характеристикой частной PST является **симметрия положения**: для общей позиции это 1, на плоскости m , на двойной оси – 2, в особой точке четверной инверсионной оси – $\bar{4}$, на пересечении трех зеркальных плоскостей – mmm и т. д. Так как в пр. гр. все элементы симметрии и их сочетания относятся к числу кристаллографических, **симметрия положения в пространственных группах описывается одной из 32 кристаллографических ТГС, являющихся подгруппами пр. гр.**

Если точка в общем положении всегда имеет 3 независимо варьируемых координаты x , y , z , или, как говорят, имеет **3 параметра** (или **3 степени свободы**), то в частных положениях число степеней свободы уменьшается. На плоскости m их две (фиксирована одна координата), на поворотной оси – одна (фиксированы две координаты), а в центре инверсии, в особой точке инверсионной оси или на пересечении закрытых элементов симметрии точка не будет иметь степеней свободы (параметров). Иногда говорят, что общая позиция *тривариантна*, позиция на зеркальной плоскости – *дивариантна*, на оси – *моновариантна* и в особой точке – *инвариантна*. Сказанное выше подытожено в табл. 9.

Таблица 9. Правильные системы точек и их характеристики

Позиция	Симметрия позиции	Величина симметрии	Кратность	Число степеней свободы
Общая	1	1	$N =$ порядку пр. гр.	3
На плоскости m	m	2	$N / 2$	2
На оси n	n	n	N / n	1
В особой точке оси n	n	$2n$ (n – нечет.) n (n – четное)	$N / 2n$ (n – нечет.) N / n (n – четное)	0
На пересечении эл-тов симм.	ТГС позиции	$p =$ порядку ТГС позиции	N / p	1 или 0

В «Международных таблицах по кристаллографии» пространственные группы обычно показывают в виде проекции на координатную плоскость XU некоторой произвольной ячейки Браве, в пределах которой условными знаками изображены элементы симметрии пространственной группы. Начало координат обычно выбирают в наиболее симметричной точке с минимальным числом степеней свободы (если таких точек несколько, указывают альтернативные варианты); в центросимметричных группах начало предпочитают помещать в центр инверсии. При изображении пространственных групп принято показывать одну из ПСТ общего положения. В «Международных таблицах по кристаллографии» даны стандартные графики пр. гр., их символы в стандартных и нестандартных установках, полные списки всех видов ПСТ с аналитическим представлением всех симметрических операций для каждой позиции, а также другая сопутствующая кристаллографическая информация. Пример страницы «International Tables for X-ray Crystallography» из издания 1952 г., посвященной пр. гр. $I4$, приведен на рис. 16. В современных изданиях добавлена информация о различных установках пр. гр., их подгруппах и т. д.

Графики пространственных групп доступны в Интернете по адресу <http://img.chem.ucl.ac.uk/sgp/mainmenu.htm>.

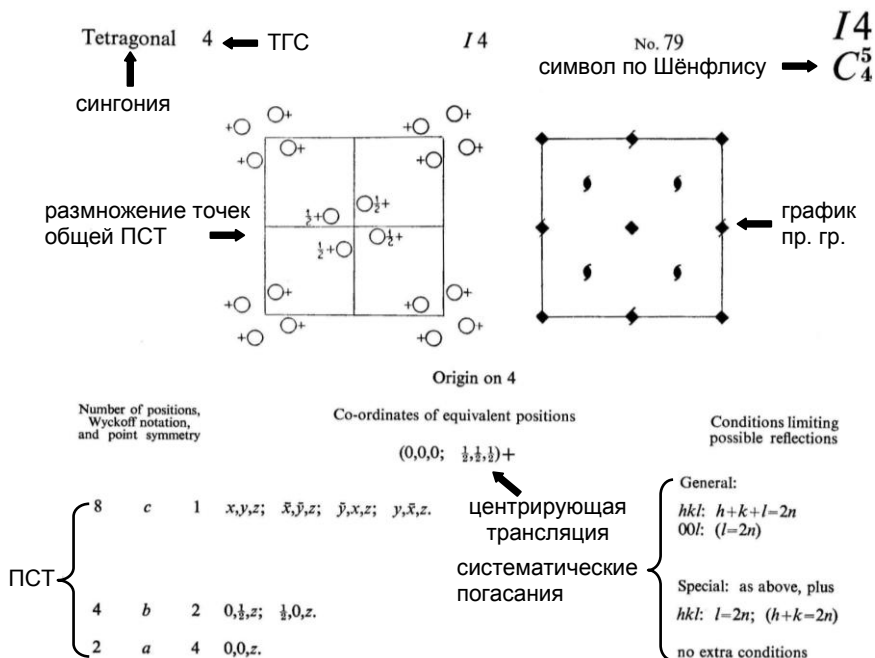


Рис. 15. Страница из «International Tables for Crystallography» 1952 г. издания, описывающая пр. гр. I4

В «Международных таблицах» все ПСТ группируют по видам (**позициям Уайкова**), отличающимся как симметрией положения, так и расположением в ячейке. Две ПСТ относятся к одной позиции Уайкова, если они находятся в общем положении или принадлежат тождественному элементу симметрии, точке или линии пересечения элементов симметрии. Позиции Уайкова обозначают цифрой (кратность позиции) и латинской буквой (*литерой Уайкова*). Литера *a* присваивается позиции с наименьшей кратностью, а самой последней по порядку будет литера, относящаяся к общей позиции (см. рис. 15). Для каждой позиции Уайкова указывают координаты тех симметрически эквивалентных точек, которые не связаны центрирующими трансляциями. Различают позиции Уайкова без степеней свободы (с фиксированными координатами), например, $0, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}$ и др., а также позиции со степенями свободы (со свободными переменными x, y или z), например x, y, z (ПСТ общего положения); $x, 0, \frac{1}{4}; \frac{1}{2}, y, z$ и пр.

Методические указания к построению графиков пространственных групп моноклинной и ромбической сингоний

1. График пространственной группы представляет собой проекцию элементов симметрии группы на одну из граней ячейки Браве, обычно это грань ab . В минералогической установке моноклинной сингонии (угол моноклинности β) для проекции удобнее использовать грань ac , которая будет представлять собой параллелограмм. В остальных случаях грани ячейки будут прямоугольниками. В группах моноклинной и ромбической сингоний не содержатся элементы симметрии выше второго порядка – центры инверсии, двойные поворотные и винтовые оси, плоскости зеркального и скользящего отражения. Эти элементы симметрии на графике обозначают условными знаками (рис. 16). Если проектируемый элемент симметрии (ось или плоскость) параллелен плоскости проекции, рядом с символом элемента указывают его высоту (уровень) в долях соответствующего параметра ячейки в пределах от 0 до $1/2$.

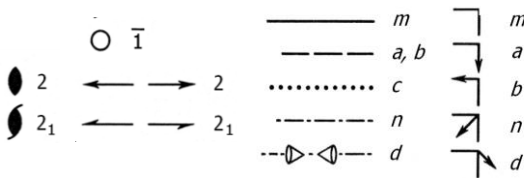


Рис. 16. Условные графические обозначения элементов симметрии второго порядка.

2. Удобно начинать построение графика, произвольно помещая начало координат на один из элементов симметрии второго порядка – обычно ось или плоскость. Однако нужно помнить, что в centrosymmetric groups начало координат принято выбирать в центрах инверсии, поэтому после нахождения положений всех элементов симметрии их нужно параллельно сдвинуть так, чтобы начало координат совпало с одним из центров инверсии. В non-centrosymmetric groups начало координат выбирают на оси или на плоскости, а также на пересечении этих элементов симметрии. Исключениями являются пр. гр. $P1$, $P2_12_12_1$ и $I2_12_12_1$, где начало координат не находится на каком-либо элементе симметрии.

3. При построении графика нужно учитывать правила взаимодействия (умножения) операций симметрии. Наиболее прост случай, когда элемент симметрии взаимодействует с трансляцией решетки. Если трансляция T_{\parallel} параллельна оси или плоскости, то она как бы вкладывается в них, образуя на их месте новый (сходственный) элемент симметрии с суммарной трансляционной компонентой $t' = t + T_{\parallel}$. Если трансляция перпендикулярна элементу симметрии второго порядка, то их взаимодействие с перпендикулярной им трансляцией T_{\perp} дает тождественный элемент симметрии, сдвинутый на $T_{\perp}/2$. Если трансляция T расположена наклонно по отношению к элемен-

ту симметрии, то, раскладывая ее на сумму $T = T_{\parallel} + T_{\perp}$, получаем: параллельная составляющая добавляется к исходному элементу симметрии и превращает его в сходственный элемент, который далее смещается под действием перпендикулярной составляющей по правилам, которые мы уже знаем. Практически универсальный способ построения графиков – использование матричного представления порождающих операций симметрии, перемножая которые можно найти вид и положение производных элементов.

4. Все правильные системы точек пространственной группы можно найти, последовательно помещая базисную точку в произвольное положение (общая позиция) или на **закрытый элемент симметрии** (частная позиция) и далее «размножая» эту точку **разными** элементами симметрии или центрирующими трансляциями ячейки. Нужно помнить, что порядок пространственной группы симметрии равен кратности общей ПСТ, а кратности частных позиций будут делителями этого числа. Любые две точки общего положения связаны одним элементом симметрии, а точки в частной позиции – двумя и более. Один из приемов построения графика пространственной группы – размножить точку общего положения генераторами группы (трансляциями и элементами симметрии в ее символе) и найти дополнительные элементы симметрии, анализируя расположение пар полученных точек, не связанных порождающими элементами.

Пример 1. Построить график пространственной группы $P2_1/c$, определить возможные правильные системы точек.

Решение. Так как группа моноклинная, проектируем элементы симметрии на грань ac , тогда при выборе правой системы координат $хуз$ ось a будет горизонтальной, а ось c – пойдет вниз. Помещаем начало координат на винтовую ось, и перпендикулярную ей плоскость симметрии – на уровень $y = 0$. В соответствии с правилами взаимодействия элементов симметрии второго порядка с перпендикулярными им трансляциями дополнительные винтовые оси будут проходить не только через вершины параллелограмма, но и через середины его сторон и центр, дополнительная скользящая плоскость c появится на уровне $y = 1/2$. На центры симметрии, возникающие при взаимодействии оси 2_1 и перпендикулярной ей плоскости c , воздействуют трансляционные компоненты этих элементов симметрии, равные половине параллельных им трансляций. Поэтому центры инверсии будут сдвинуты от точек пересечения осей и плоскостей на $1/4 b$ и $1/4 c$. Сдвигая проекцию (контур) ячейки в получившиеся центры симметрии, получаем готовый график пр. гр. $P2_1/c$ (рис. 17), на котором винтовые оси сдвинуты от вершин ячейки на $c/4$, а скользящие плоскости находятся на уровнях $y = 1/4$ и $y = 3/4$ (y символа плоскости пишут только $1/4$).

Помещая точку в общее положение, описываемое независимыми координатами $хуз$, можно последовательно размножить ее винтовой осью,

скользящей плоскостью и центром инверсии, получив таким образом еще три точки. Значит, кратность общей ПСТ (порядок пр. гр. $P2_1/c$) равна четырем. Т.к. частное положение должно лежать на закрытом элементе симметрии, единственный возможный вариант – в центрах инверсии. Поскольку симметрически неэквивалентных центров симметрии в ячейке – четыре, столько же будет и частных позиций. Кратность каждой из них равна двум, т. е. вдвое меньше по сравнению с общим положением, т. к. при действии центра инверсии точка переходит сама в себя или в трансляционно эквивалентную точку.

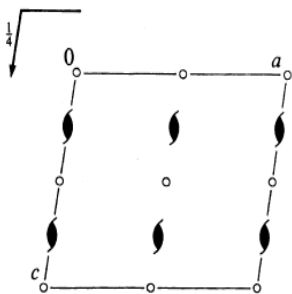


Рис. 17. График пр. гр. $P2_1/c$

Пример 2. Построить график пространственной группы $Cmc2_1$, определить возможные правильные системы точек.

Решение. Так как группа ромбическая, проектируем элементы симметрии на стандартную грань ab ; ось a будет вертикальной, а ось b – горизонтальной. Проведем плоскости $m \perp a$ и $c \perp b$ через начало координат, порожденные плоскости пройдут также через середины ребер ячейки. Пересечение взаимно перпендикулярных плоскостей m и c порождает двойные оси, которые будут винтовыми и не сдвинутся с линий пересечения, т.к. в исходных плоскостях имеется параллельная осям трансляционная компонента, а перпендикулярная – отсутствует. Теперь нужно учесть центрировку ячейки, которая будет порождать новые элементы симметрии. Центрирующая трансляция перпендикулярна винтовым осям и косо расположена по отношению к плоскостям зеркального и скользящего отражения. Поэтому дополнительные винтовые оси будут проходить через центры всех квадрантов прямоугольной грани ячейки. Представляя центрирующую трансляцию T векторной суммой $T = a + b$, видим, что один из этих

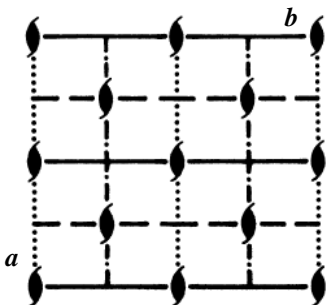


Рис. 18. График пр. гр. $Cmc2_1$

векторов будет параллелен, а другой – перпендикулярен исходным плоскостям m и c . В соответствии с этим плоскость m порождает плоскость b , сдвинутую на $a/4$, а плоскость c дает плоскость n (т. е. $b + c$), смещенную на $b/4$. Готовый график пр. гр. $Cmc2_1$ представлен на рис. 18.

Помещая точку в общее положение, последовательно размножаем ее винтовой осью и двумя видами плоскостей, а полученные четыре точки – центрирующими трансляциями, получив таким образом восемь точек.

Следовательно, кратность общего положения (порядок группы) равна восьми. Т.к. единственный закрытый элемент симметрии – зеркальная плоскость, иных частных положений нет. Все зеркальные плоскости эквивалентны, поэтому такое частное положение (с кратностью 4) – только одно.

Пример 3. Построить график пространственной группы $Pmna$, определить возможные правильные системы точек.

Решение. Вначале произвольно проведем все три плоскости симметрии через начало координат и нанесем на график группы их обозначения в нужных положениях, не забывая, что между исходными плоскостями появятся дополнительные, проходящие через середины ребер ячейки. Следующим шагом будет определение положения и вида (поворотная или винтовая) двойных осей, возникающих из-за попарного пересечения взаимно перпендикулярных плоскостей симметрии. Для наглядности этой процедуры можно использовать символ группы, выписывая под ним трансляционные компоненты плоскостей: $P m n a$

$$\begin{aligned} & - a a \\ & - c - . \end{aligned}$$

Отсюда видно, что на двойную ось, перпендикулярную плоскости m и полученную пересечением плоскостей n и a , воздействуют от них две трансляционные компоненты вдоль ребра a и один компонент – вдоль ребра c . Так как две компоненты вдоль a дают целую трансляцию и как бы взаимно уничтожаются, остается только сдвиг в перпендикулярном к двойной оси направлении c . Отсутствие параллельной компоненты означает, что ось останется поворотной, а перпендикулярная компонента дает сдвиг оси на $c/4$. Аналогично получаем, что двойная ось, параллельная оси y и перпендикулярная плоскости n , также будет поворотной и сдвинутой на $a/4$. На двойную ось, перпендикулярную плоскости a , будут воздействовать трансляционные компоненты плоскости n , т.е. $a + c$.

Первая из них (перпендикулярная) сдвинет ось на $a/4$, а вторая (параллельная) сделает двойную ось винтовой. Таким образом, развернутый символ группы $Pmna$ будет $P 2/m 2/n 2_1/a$. Центры симметрии являются результатом пересечения трех плоскостей m , n и a . Положения центров определяются суммой всех трансляционных компонентов плоскостей, т.е. $a + c + a$, что оставляет только сдвиг на $c/4$. Сдвигая контур ячейки на эту величину, получаем окончательный вид графика (рис. 19).

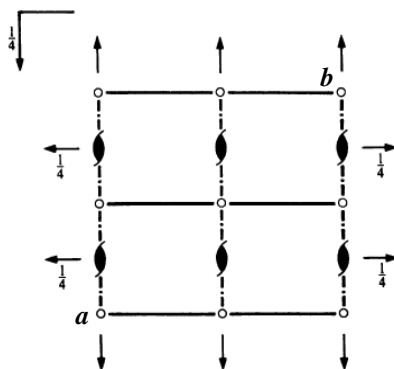


Рис. 19. График пр. гр. $Pmna$

Помещая точку в общее положение, последовательно размножаем ее тремя видами двойных осей и плоскостей, а также центрами инверсии, получая таким образом всего восемь точек. Значит, кратность общего положения равна восьми. Частные положения видны из символа и графика группы: возможны позиции на плоскости m , на перпендикулярных ей и плоскости n двойных поворотных осях и в центрах инверсии, лежащих на пересечении $2/m$. Первые две позиции имеют кратность 4 (симметрии позиции m и 2), а последняя – кратность 2 и симметрию позиции $2/m$. Все зеркальные плоскости в группе $Pmna$ эквивалентны, поворотные оси – трех видов, а центры – четырех, столько же будет и видов частных позиций. Получившиеся виды ПСТ можно записать в виде небольшой таблицы, аналогичной табличкам для ТГС, в первой строке которой запишем кратности позиций (КР), а во второй – симметрию положения (СП).

КР	8	4	4	2
СП	1	m	2	$2/m$

План описания структуры по ее модели

1. Найти периоды повторяемости структуры, определить сингонию и тип ячейки Браве.
2. Найти элементы симметрии структуры, подтвердить ими выбор сингонии, определить симметрию позиций атомов, по возможности определить пространственную группу.
3. Сосчитав, сколько атомов различных сортов приходится на ячейку, определить (или подтвердить) формулу соединения и число формульных единиц.
4. Определить координационные числа и координационные полиэдры, проверить формулу по координации атомов.
5. Описать структуру; если возможно, то описание дать в схеме ПШУ (указать тип упаковки и мотив заполнения пустот). Выделив координационные полиэдры, указать характер их сочленения и вывести общий мотив структуры.
6. Исходя из симметрии, характера структуры и состава (или его вариантов) соединения обосновать предположения о типах химических связей и возможных физических свойствах кристалла.

ВАЖНЕЙШИЕ СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ

В отличие от органических или координационных соединений, каждое из которых имеет, как правило, уникальную кристаллическую структуру, неорганические соединения часто имеют одинаковое строение. Говоря об этом, имеют в виду не абсолютные размеры атомных группировок или параметров решетки, а их относительные величины, поскольку форма и взаимное расположение молекул или координационных полиэдров не зависят от масштаба структуры. Поэтому, беря в расчет только топологические характеристики структуры (симметрию, наличие или отсутствие связей, взаимное расположение атомов), говорят о **структурном типе** кристалла. Под этим понимают *вид относительного взаимного расположения атомов в кристалле, который характеризуется:*

- 1) *определенной пр. гр. и формой ячейки Браве;*
- 2) *определенным набором ПСТ и интервалами координат атомов;*
- 3) *определенными КЧ, формой и взаимным расположением материальных частиц.*

Ниже дано описание важнейших структурных типов, которые вместе с их производными описывают строение сотен и даже тысяч веществ. Из структур простых веществ самыми важными считаются пять структурных типов: структуры меди, α -железа, магния, алмаза и графита, которые были определены одними из первых и получили порядковые обозначения $A1$, $A2$, $A3$, $A4$ и $A9$ соответственно.

Обозначения с литерой A были даны для структурных типов простых веществ в первой кристаллохимической систематике – **стехиометрической классификации структур**, которая к настоящему времени утратила свое значение, но до сих пор используется. В рамках этой классификации структуры бинарных, тройных и более сложных соединений различаются по типу их стехиометрической формулы: AB (обозначается буквой B), AB_2 (литера C), A_mB_n (D) и т. д., но они тоже встречаются всё реже.

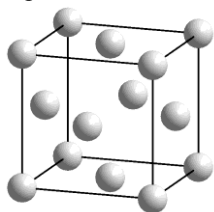
Среди структур соединений можно выделить 12 главных типов: NaCl , CsCl , ZnS (сфалерит и вюрцит), никелин NiAs , флюорит CaF_2 , пирит FeS_2 , рутил TiO_2 , CdI_2 , корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, перовскит CaTiO_3 , шпинель MgAl_2O_4 .

Краткое описание этих и других структур можно найти в Интернете по адресу: <http://www.mineral.nsu.ru/educat/article/20/index.html#a39>.

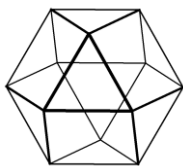
Структурный тип меди ($A1$)

Структура – ГЦК, $a = 3,6153 \text{ \AA}$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$. Атомы расположены в инвариантной позиции Уайкова $4a$ (позиционная симметрия $m\bar{3}m$) в вершинах и центрах всех граней ячейки (рис. 20, a). Структура координационная, КПУ атомов меди, $\text{КЧ} = 12$, КП – архимедов кубооктаэдр (рис. 20, b).

К этому типу относятся Al, α -Ca, γ -Mn, γ -Fe, β -Co, β -Ni, Sr, Rh, Pd, Ag, Ce, Yb, Ir, Pt, Au, Pb, As, Th и полиморфные модификации других металлов, а также твердые Ne, Ar, Kr, Xe.



a



б

Рис. 20. Структура меди: *a* – общий вид;
б – КП меди – архимедов кубооктаэдр

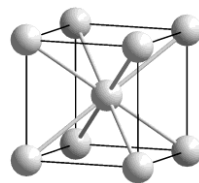
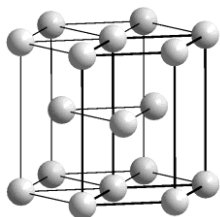


Рис. 21. Структура α -железа.

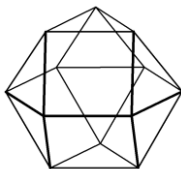
Структурный тип α -железа (A2)

Структура – ОЦК, $a = 2,8665 \text{ \AA}$, пр. гр. $Im\bar{3}m$, $Z = 2$. Атомы расположены в инвариантной позиции Уайкова $2a$ (позиционная симметрия $m\bar{3}m$) в вершинах и в центре ячейки (рис. 21). Структура координационная, КП атомов железа – правильный куб, КЧ = 8. К этому типу относятся Li, Na, K, V, Cr, δ -Fe, Rb, Nb, Mo, Cs, Ba, Eu, Ta, α -W, Fr, Ra и полиморфные модификации ряда других металлов.

Структурный тип магния (A3)



a



б

Рис. 22. Структура магния: *a* – общий вид (ячейка выделена более жирными линиями);
б – КП магния – гексагональный кубооктаэдр

Структура – гексагональная (ГПУ), $a = 3,2093$, $c = 5,2116 \text{ \AA}$, пр. гр. $P6_3/mmc$, $Z = 2$. Атомы расположены в инвариантной позиции Уайкова $2c$ (позиционная симметрия $6m2$), координаты: $1/3, 2/3, 1/4$; $2/3, 1/3, 3/4$, однако часто описание структуры дают, сдвигая начало координат в одну из этих позиций, например: $0, 0, 0$; $1/3, 2/3, 1/2$ (рис. 22, *a*).

Структура координационная, КП магния – гексагональный кубооктаэдр (рис. 22, *б*), КЧ = 12. К этому типу относятся Be, β -Ca, Sc, α -Ti, α -Co, α -Ni, Zn, Y, α -Zr, Tc, Ru, Cd, α -Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Hf, Re, Os, Tl и полиморфные модификации других металлов, а также структура твердого гелия. Идеальное соотношение

параметров ячейки $c/a = 1,633$ для ГПУ обычно не выполняется. Наибольшие отклонения найдены у кадмия ($c/a = 1,886$) и бериллия ($c/a = 1,568$).

Структурный тип алмаза (A4)

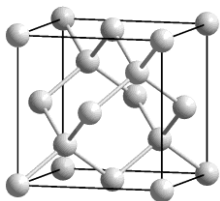


Рис. 23. Структура алмаза

Структура – кубическая гранецентрированная, $a = 3,559 \text{ \AA}$, пр. гр. $Fd\bar{3}m$, $Z = 4$. Атомы расположены в инвариантной позиции Уайкова $8a$ (позиционная симметрия $\bar{4}3m$) в вершинах и центрах всех граней ячейки, а также в позициях с координатами $1/4, 1/4, 3/4$; $1/4, 3/4, 1/4$; $3/4, 1/4, 1/4$; $3/4, 3/4, 3/4$ (рис. 23). Структура координационная, КП углерода – правильный тетраэдр, КЧ = 4. К этому структурному типу относятся также кремний, германий и α -Sn (серое олово). Кроме кубического алмаза, известна его гексагональная разновидность – лонсдейлит. Их структуры соотносятся так же, как структуры сфалерита и вюрцита (см. ниже).

Структурный тип графита (A9)

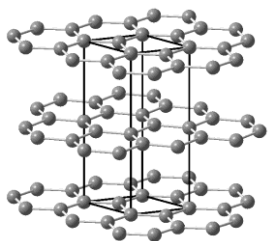
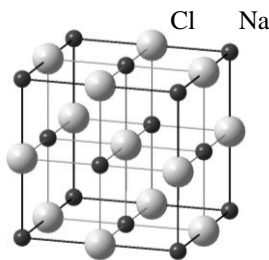


Рис. 24. Структура графита.

Структура – гексагональная, $a = 2,461$, $c = 6,708 \text{ \AA}$, пр. гр. $P6_3/mmc$, $Z = 2$. Атомы расположены в двух инвариантных позициях Уайкова с сайт-симметрией $6m2$: $2b$ ($0, 0, 1/4$; $0, 0, 3/4$) и $2c$ ($1/3, 2/3, 1/4$; $2/3, 1/3, 3/4$). Атомы углерода образуют гексагональные сотообразные слои, параллельные (001), где трансляция составляет два слоя. Координация углерода – правильная треугольная (рис. 24), КЧ = 3. Эта структура уникальна, близкое строение имеет только гексагональная форма BN, где атомы бора и азота чередуются по позициям атомов углерода графитового слоя. Известны также ромбоэдрический (трехслойный) β -графит и другие политипы графита с большей слойностью.

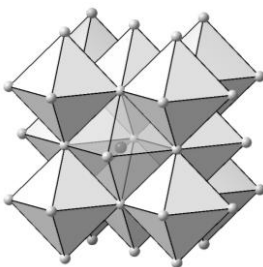
Структурный тип NaCl (B1)

Структура – кубическая (ГЦК), $a = 5,6287 \text{ \AA}$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$. Атомы расположены в инвариантных позициях Уайкова с позиционной симметрией $m\bar{3}m$: Na ($4a$) – в вершинах и центрах всех граней ячейки и Cl ($4b$) – в серединах всех ребер (рис. 25, а). Структура координационная, атомы натрия занимают все O -пустоты КПУ атомов хлора, КП Na и Cl –



a

Рис. 25. Структура NaCl: *a* – шаро-стержневое представление; *б* – представление в КП натрия



б

правильные октаэдры (КЧ = 6), КП (Na) сочленяются по ребрам (рис. 25, *б*). К этому типу относятся все гидриды и галогениды щелочных металлов (кроме CsCl, CsBr, CsI), AgF, AgCl, AgBr, многие оксиды двухвалентных металлов, халькогениды щелочноземельных элементов и

некоторых актиноидов, MnS (зеленый), MnSe, PbS, PbSe, β -PbTe, пниктиды РЗЭ, тория и урана и др.

Структурный тип CsCl (B2)

Структура – кубическая, $a = 4,123 \text{ \AA}$, пр. гр. $Pm\bar{3}m$, $Z = 1$. Атомы расположены в двух инвариантных позициях с сайт-симметрией $m\bar{3}m$: Cs (1*a*) – в вершинах и Cl (1*b*) – в центре ячейки (рис. 26). Структура координационная, КП Cs и Cl – правильные кубы (КЧ = 8), КП цезия сочленяются по граням, полностью заполняя пространство. К этому типу относятся CsBr, CsI, TlCl, TlBr, TlI, хлориды, бромиды и иодиды калия и рубидия при высоких давлениях, а также многие интерметаллиды.

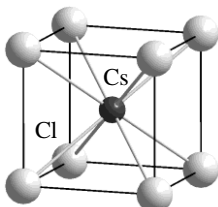
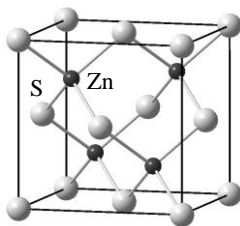
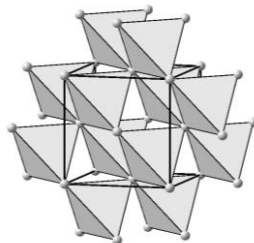


Рис. 26. Структура CsCl



a

Рис. 27. Структура сфалерита ZnS: *a* – шаро-стержневое представление; *б* – представление в КП цинка



б

Структурный тип сфалерита ZnS (B3)

Структура – кубическая (ГЦК), $a = 5,406 \text{ \AA}$, пр. гр. $F\bar{4}3m$, $Z = 4$. Атомы расположены в двух инвариантных позициях Уайкова с позиционной симметрией $\bar{4}3m$: S (4*a*) – в вершинах и центрах граней ячейки и Zn (4*c*) – в позициях $1/4, 1/4, 1/4; 1/4, 3/4, 3/4; 3/4, 1/4, 3/4; 3/4, 3/4, 1/4$ (рис. 27, *a*).

Структура координационная, атомы цинка занимают половину T -пустот КПУ атомов серы, КП (Zn) и КП (S) – правильные тетраэдры ($KЧ = 4$). КП цинка сочленяются по вершинам, в одной вершине сходятся четыре ZnS_4 тетраэдра (рис. 27, б). В этом структурном типе кристаллизуются CuF, CuCl, CuBr, CuI, BeS, BeSe, BeTe, MnS (красный), MnSe, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, HgS, HgSe, HgTe, AlP, AlAs, AlSb, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb, SiC.

Структурный тип вюрцита ZnS (B4)

Структура – гексагональная, $a = 3,811$, $c = 6,234$ Å, пр. гр. $P6_3mc$, $Z = 2$. Атомы расположены в двух моновариантных позициях с позиционной симметрией $3m$, начало фиксировано в атоме цинка: Zn($2b$) – $1/3, 2/3, 0$; $2/3, 1/3, 1/2$) и S($2b$) – $1/3, 2/3, z$; $2/3, 1/3, z + 1/2$, где $z \approx 0,375$ (рис. 28, а). Структура координационная, атомы Zn занимают $1/2$ T -пустот ГПУ атомов серы, КП (Zn) и КП (S) – правильные тетраэдры ($KЧ = 4$). КП (Zn) сочленяются по вершинам, в одной вершине сходятся 4 ZnS_4 тетраэдра (рис. 28, б). В этом типе кристаллизуются AgI, BeO, MgTe, MnS (розовый), MnSe, ZnO, CdS, CdSe, CdTe, AlN, GaN, InN и некоторые другие соединения. Для вюрцита

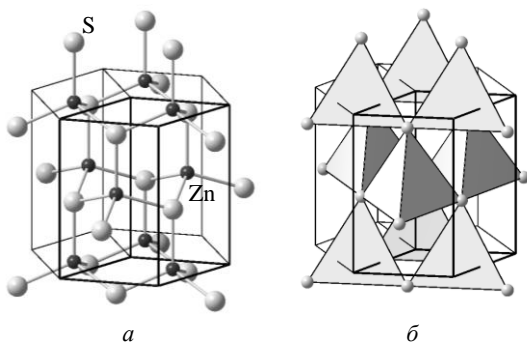


Рис. 28. Структура вюрцита ZnS: а – шаро-стержневое представление; б – представление в КП цинка

та $c/a = 1,633$, что равно отношению параметров ячейки для идеальной ГПУ. Для других соединений этого типа значения $c/a = 1,60$ – $1,64$. Структуры вюрцита и сфалерита близко родственны и отличаются лишь слоистостью плотнейших упаковок атомов серы. Они являются простейшими политипными модификациями ZnS.

Структурный тип никелина NiAs (B8)

Структура – гексагональная, $a = 3,602$, $c = 5,009$ Å, пр. гр. $P6_3/mmc$, $Z = 2$. Атомы расположены в двух инвариантных позициях Уайкова: Ni ($2a$) с позиционной симметрией $3m$ ($0, 0, 0$; $0, 0, 1/4$) и As ($2c$) с сайт-симметрией $\bar{6}m2$ ($1/3, 2/3, 1/4$; $2/3, 1/3, 3/4$). Структура координационная (рис. 29, а), атомы никеля заполняют все O -пустоты ГПУ атомов мышьяка, КП (Ni) – октаэдр ($KЧ = 6$), КП (As) – правильная тригональная призма ($KЧ = 6$).

КП (Ni) сочленяются по граням и по ребрам (рис. 29, б). К этому типу относятся халькогениды Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, а также MnTe, PdTe, PtTe. MnAs, антимониды и некоторые интерметаллиды. Пирротин $Fe_{1-x}S$ и ряд других халькогенидов 3d-металлов имеют дефектную по катионам структуру типа никелина, обусловленную окислением части атомов металла.

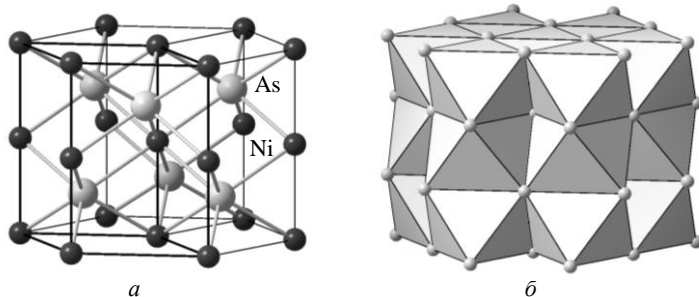


Рис. 29. Структура никелина NiAs: а – шаро-стержневое представление (ячейка выделена более жирными линиями); б – представление в КП никеля

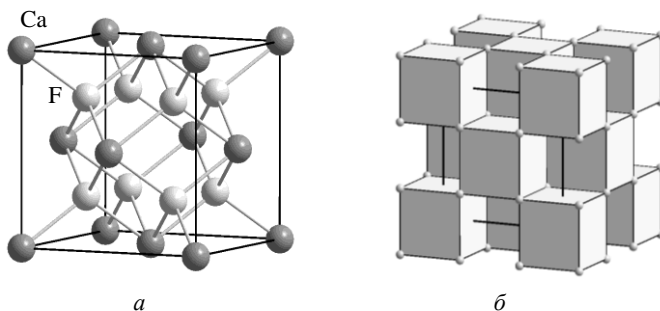


Рис. 30. Структура флюорита CaF_2 : а – общий вид; б – представление в КП кальция

Структурный тип флюорита CaF_2 (C1)

Структура – кубическая (ГЦК), $a = 5,462 \text{ \AA}$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$. Атомы расположены в двух инвариантных позициях Уайкова: Ca (4a) с позиционной симметрией $m\bar{3}m$ – в вершинах и центрах граней ячейки, и F (8c) с сайт-симметрией $\bar{4}3m$ – в позициях $1/4, 1/4, 1/4$; $1/4, 1/4, 3/4$; $1/4, 3/4, 1/4$; $3/4, 1/4, 1/4$; $1/4, 3/4, 3/4$; $3/4, 1/4, 3/4$; $3/4, 3/4, 1/4$; $3/4, 3/4, 3/4$ (рис. 31, а). Структура координационная, атомы фтора занимают все Т-пустоты КПУ атомов кальция, КП (Ca) – правильный куб (КЧ = 8), КП (F) – правильный тетраэдр (КЧ = 4). КП (Ca) сочленяются по ребрам, соединяясь по мотиву «трехмерной шахматной доски» (рис. 30, б). В этом структурном типе кристаллизуются фториды щелочноземельных металлов, кадмия, двухвалентных

европия, ртути и свинца, SrCl_2 , диоксиды Ce, Pr, Th, U, Np, Pu, Am, высокотемпературные формы ZrO_2 и HfO_2 , UN_2 . Структура типа флюорита, в которой позиции катионов заняты анионами, и наоборот, называется антифлюоритовой (тип Li_2O). К этому типу относятся оксиды и халькогениды лития, натрия и калия, Rb_2O , Rb_2S . Структуру типа флюорита (антифлюорита) имеют также некоторые интерметаллиды, например, PbMg_2 , AuAl_2 , Rh_2P .

Структурный тип пирита FeS_2 (C2)

Структура – кубическая, $a = 5,418 \text{ \AA}$, пр. гр. $P\bar{a}3$, $Z = 4$. Атомы Fe расположены в вершинах и центрах граней ячейки и занимают инвариантную позицию $4a$ с позиционной симметрией $\bar{3}$, а атомы серы связаны в пары и находятся в моновариантной позиции $8c$ с сайт-симметрией 3 и координатами: x, x, x ; $1/2 - x, -x, 1/2 + x$; $-x, 1/2 + x, 1/2 - x$; $1/2 + x, 1/2 - x, -x$; $-x, -x, -x$; $1/2 + x, x, 1/2 - x$; $x, 1/2 - x, 1/2 + x$; $1/2 - x, 1/2 + x, x$, где $x \approx 0,386$ (рис. 31, а). Центры дисульфидных групп S_2^{2-} занимают середины ребер и центр ячейки и вместе с атомами железа следуют мотиву структуры NaCl . Структура каркасная из-за присутствия неравноценных связей Fe–S и S–S. КП (Fe) – октаэдр (КЧ = 6), атомы серы имеют тетраэдрическую координацию – $3\text{Fe} + 1\text{S}$ (КЧ = 4). КП (Fe) сочленяются по вершинам, в одной вершине сходятся три FeS_4 тетраэдра (рис. 31, б). В этом структурном типе кристаллизуются дихалькогениды марганца, рутения, осмия, CoS_2 , NiS_2 , NiSe_2 , RhS_2 , а также пниктиды палладия, платины, золота.

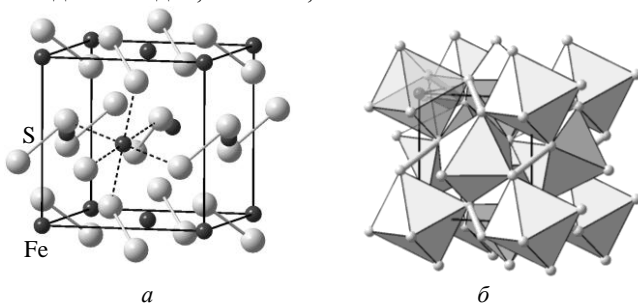


Рис. 31. Структура пирита FeS_2 : а – общий вид; б – представление в КП железа

Структурный тип рутила TiO_2 (C4)

Структура – тетрагональная, $a = 4,594$, $c = 2,958 \text{ \AA}$, пр. гр. $P4_2/mnm$, $Z = 2$. Атомы Ti расположены в вершинах и центре ячейки и занимают инвариантную позицию $2a$ с позиционной симметрией mmm , а атомы кислорода находятся в моновариантной позиции $4f$ с сайт-симметрией $mm2$ и координатами: $x, x, 0$; $-x, -x, 0$; $1/2 - x, 1/2 + x, 1/2$; $1/2 + x, 1/2 - x, 1/2$, где $x \approx 0,31$ (рис. 32, а).

Структура каркасная, но очень близка к координационной ввиду практически равного равенства длин связей Ti–O. КП (Ti) – октаэдр (КЧ = 6), атомы кислорода имеют треугольную координацию (КЧ = 3). КП (Ti) сочленяются по вершинам и ребрам, в одной вершине сходятся три TiO₆ октаэдра (рис. 32, б). В этом типе структуры кристаллизуются дифториды Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Pd, диоксиды V, Cr, Mn, Ge, Nb, Ir, Ru, Os, Sn, Pb.

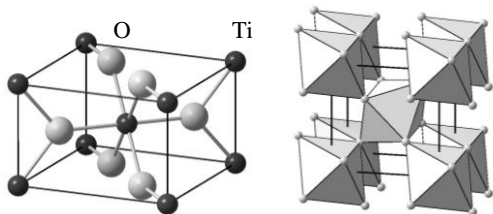


Рис. 32. Структура рутила TiO₂: а – общий вид; б – представление в КП железа

Структурный тип CdI₂ (C6)

Структура – гексагональная, $a = 4,25$, $c = 6,84$ Å, пр. гр. $P\bar{3}m1$, $Z = 1$. Атомы Cd расположены в вершинах ячейки и занимают инвариантную позицию 1а с позиционной симметрией $\bar{3}m$, а атомы иода находятся в моновариантной позиции 2d с сайт-симметрией $3m$ и координатами: $1/3, 2/3, z; 2/3, 1/3, -z$, где $z \approx 0,25$ (рис. 33, а). Структура слоистая, атомы кадмия по-слойно заполняют 1/2 O-пустот ГПУ атомов иода, КП (Cd) – октаэдр (КЧ = 6), атомы иода имеют тройную зонтичную, или пирамидальную, координацию (КЧ = 3). КП (Cd) сочленяются ребрами в слои, перпендикулярные оси c (рис. 33, б). К этому типу относятся гидроксиды Ca, Mn, Fe, Co, Ni, TiCl₂, дибромиды Mg, V, Mn, Fe, Co, диiodиды Ca, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ge, Yb, Pb, Th, дихалькогениды титана и платины, NiTe₂, ZrS₂, ZrSe₂, VSe₂, TaS₂, ReS₂, CoSe₂, CoTe₂, PdTe₂, SnS₂. Данный структурный тип является простейшим представителем многочисленных политипных форм CdI₂, отличающихся слоистостью плотнейших упаковок атомов иода.

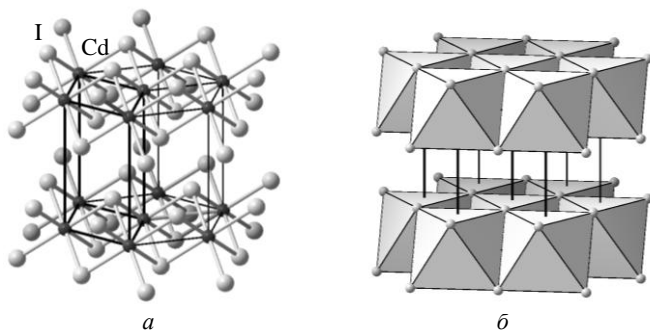


Рис. 33. Структура CdI₂: а – общий вид; б – представление в КП кадмия

Структурный тип корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($D5_1$)

Структура – тригональная, $a = 4,754$, $c = 12,99$ Å, пр. гр. $R\bar{3}c$, $Z = 6$ (в гексагональной установке). Атомы Al расположены на тройных осях и занимают моновариантную позицию $12c$ с координатами $0, 0, z$; $0, 0, 1/2 - z$; $0, 0, -z$; $0, 0, 1/2 + z$; $2/3, 1/3, 1/3 + z$; $2/3, 1/3, 5/6 - z$; $2/3, 1/3, 1/3 - z$; $2/3, 1/3, 5/6 + z$; $1/3, 2/3, 2/3 + z$; $1/3, 2/3, 1/6 - z$; $1/3, 2/3, 2/3 - z$; $1/3, 2/3, 1/6 + z$, где $z \approx 0,352$. Атомы кислорода находятся на двойных осях в моновариантной позиции $18e$ с координатами: $x, 0, 1/4$; $0, x, 1/4$; $-x, -x, 1/4$; $-x, 0, 3/4$; $0, -x, 3/4$; $x, x, 3/4$ (остальные координаты получаются добавлением к перечисленным положениям центрирующих трансляций R -ячейки $2/3, 1/3, 1/3$ и $1/3, 2/3, 2/3$), где $x \approx 0,306$. Атомы алюминия заполняют $2/3$ O -пустот ГПУ атомов кислорода, КП (Al) – октаэдр (КЧ = 6), атомы кислорода имеют искаженную тетраэдрическую координацию (КЧ = 4). КП (Al) сочленяются вершинами и гранями, структура каркасная, но близка к координационной ввиду небольшого различия длин связей Al–O (рис. 34, *a, б*). Структуру корунда можно разделить на слои, где атомы Al размещены по «корундовому закону»: в сплошном слое октаэдров типа CdI_2 отсутствует один октаэдр из трех (рис. 34, *в*). К типу корунда относятся Ti_2O_3 , V_2O_3 , Cr_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$, Rh_2O_3 .

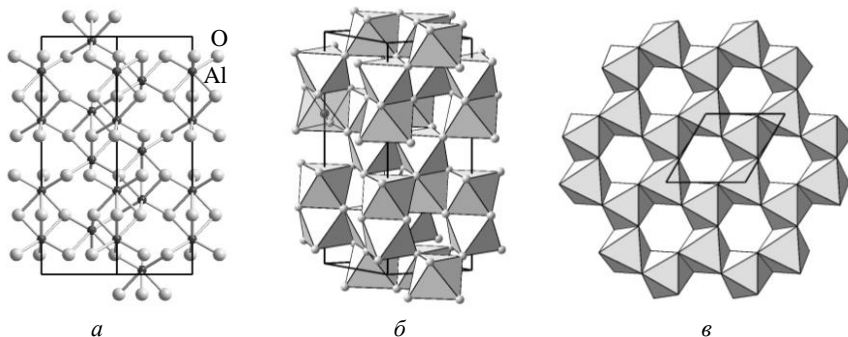


Рис. 34. Структура корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: *a* – проекция на плоскость (110); *б* – представление в КП алюминия – октаэдрах; *в* – «корундовый слой» октаэдров

Структурный тип перовскита CaTiO_3 ($E2_1$)

Структура – кубическая, $a \approx 3,8\text{--}3,9$ Å, пр. гр. $Pm\bar{3}m$, $Z = 1$. Атомы расположены в трех инвариантных позициях: Ca ($1b$) с сайт-симметрией $m\bar{3}m$ – в центре ячейки; Ti ($1a$) с позиционной симметрией $m\bar{3}m$ – в вершинах ячейки; O ($3d$) с симметрией $4/m\bar{3}m$ – на серединах ребер ячейки (рис. 35, *a*). КП (Ti) – правильный октаэдр (КЧ = 6), КП (Ca) – правильный архимедов кубооктаэдр с КЧ (Ca) = 12 (рис. 20, *б*), атомы кислорода имеют непра-

вильную октаэдрическую координацию ($2\text{Ti} + 4\text{Ca}$). Атомы кислорода и кальция совместно образуют КПУ, $1/4$ O -пустот которой занята атомами титана. КП (Ti) сочленяются по вершинам (рис. 35, б), образуя трехмерный каркас, все кубооктаэдрические пустоты которого заняты атомами кальция. Перовскит CaTiO_3 имеет такое строение выше 900°C , при более низких температурах структура искажается до ромбической.

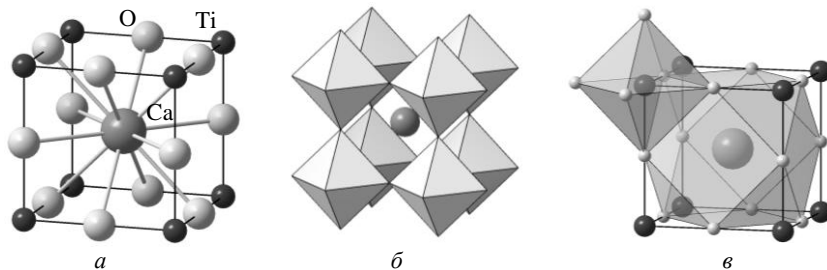


Рис. 35. Структура перовскита CaTiO_3 : а – общий вид; б – представление в КП титана – октаэдрах; в – сочленение координационных полиэдров катионов Ti и Ca

В структуре кубического перовскита кристаллизуются BaTiO_3 , SrZrO_3 , KTaO_3 , KFeF_3 , SrLiH_3 , Ag_3SBr («антиперовскит») и многие другие соединения (в том числе и более сложного состава), прежде всего сложные оксиды крупных катионов и более мелких катионов переходных металлов.

В структуре идеального кубического перовскита из-за контакта октаэдра и кубооктаэдра по общей грани (рис. 36, в) длины ребер обоих полиэдров одинаковы и равны $\sqrt{2} d(\text{Ti}-\text{O}) = d(\text{Ca}-\text{O})$, отсюда вытекает равенство для ионных радиусов $r_{\text{Ca}} + r_{\text{O}} = \sqrt{2}(r_{\text{Ti}} + r_{\text{O}})$. В реальных структурах семейства перовскита ABX_3 это равенство может нарушаться, и отношение $(r_{\text{A}} + r_{\text{X}}) / \sqrt{2}(r_{\text{B}} + r_{\text{X}})$ отклоняется от единицы, что по В. М. Гольдшмидту учитывается **фактором толерантности t** (допуска):

$$t = (r_{\text{A}} + r_{\text{X}}) / \sqrt{2}(r_{\text{B}} + r_{\text{X}}).$$

Для соединений семейства перовскита при $t \approx 1$ структура остается кубической, при $t < 1$ структура искажается, а при $t > 1$ переходит в гексагональные структуры, родственные перовскиту.

Структурный тип шпинели MgAl_2O_4 ($H1_1$)

Структура – кубическая, $a = 8,081 \text{ \AA}$, пр. гр. $F d \bar{3} m$, $Z = 8$. Атомы расположены*: Mg ($8a$) – в инвариантной позиции с сайт-симметрией $\bar{4} 3m$ и

* Нижеследующие координаты атомов (даны для установки с началом координат в точке с симметрией $\bar{4} 3m$) следует довести до полной кратности ПСТ добавлением центрирующих трансляций F -ячейки: $0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2; 1/2, 1/2, 0$.

координатами $0, 0, 0$; $1/4, 1/4, 1/4$; Al ($16d$) – в инвариантной позиции с симметрией $\bar{3}m$ и координатами $5/8, 5/8, 5/8$; $3/8, 7/8, 1/8$; $7/8, 1/8, 3/8$; $1/8, 3/8, 7/8$; O ($32e$) – в моновариантной позиции с симметрией $3m$ и координатами x, x, x ; $1/2 - x, 1/2 + x, -x$; $3/4 + x, 1/4 + x, 3/4 - x$; $1/4 + x, 3/4 - x, 3/4 + x$; $-x$; $1/2 - x, 1/2 + x$; $1/2 + x, -x, 1/2 - x$; $1/4 - x, 1/4 - x, 1/4 - x$; $3/4 - x, 3/4 + x, 1/4 + x$, где $x \approx 0,387$. КП (Mg) – правильный тетраэдр (КЧ = 4), КП (Al) – почти правильный октаэдр (КЧ = 6), атомы кислорода имеют неправильную тетраэдрическую координацию (1Mg + 3Al). Атомы кислорода образуют КПУ, где магний занимает $1/8$ T -пустот, а алюминий – половину O -пустот. КП Mg и Al сочленяются по вершинам, образуя трехмерный каркас (рис. 36).

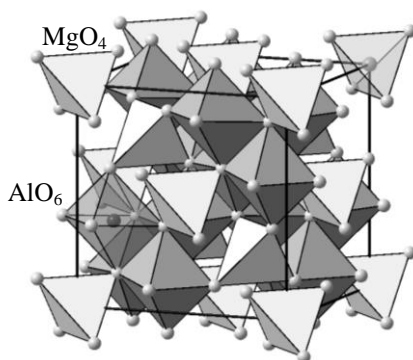


Рис. 36. Структура шпинели $MgAl_2O_4$ в полиэдрическом представлении

К этому структурному типу относятся $ZnAl_2O_4$, Fe_3O_4 , Na_2MoO_4 , Zn_2SnO_4 , $MnCr_2S_4$ и большое число других соединений – оксидов, реже сульфидов – с общей химической формулой AB_2X_4 , где A, B – чаще всего двух- и трехвалентные металлы (Mg, Al, Cr, Fe, Mn, Zn и др.). В $MgAl_2O_4$ и других оксидных **нормальных шпинелях** с кристаллохимической формулой $A^{IV}B^{VI}_2O_4$ различные мелкие и средние катионы A^{2+} и B^{3+} (другие варианты – катионы A^{4+} и B^{2+} , A^{6+} и B^+) упорядоченно занимают тетраэдрические и октаэдрические положения соответственно, например, $Fe^{2+}Cr^{3+}_2O_4$, $Ge^{4+}Co^{2+}_2O_4$, $Mo^{6+}Ag^{2+}_2O_4$. Напротив, в **обращенных шпинелях** (например, $Ni^{2+}Fe^{3+}_2O_4$, $Ti^{4+}Mg^{2+}_2O_4$) распределение катионов подчиняется формуле $B^{IV}(A_{1/2}B_{1/2})^{VI}_2O_4$. Обе формы как крайние случаи встречаются редко и в большинстве шпинелей реализуются промежуточные варианты $(A_{1-x}B_x)^{IV}(A_xB_{2-x})^{VI}_2O_4$, где параметр x характеризует *степень обращенности* шпинели. Для нормальных шпинелей $x = 0$, а для обращенных $x = 1$, поэтому при значениях $0 < x < 1$ (например, $x = 0,2$ для $Mn^{2+}Fe^{3+}_2O_4$ и $x = 0,8$ для $V^{4+}Mn^{2+}_2O_4$) оба сорта катионов статистически распределяются по T - и O -пустотам. Степень обращенности может сильно изменяться с температурой: так, при обычных и повышенных температурах магнетит Fe_3O_4 имеет обращенную структуру $Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})O_4$, но ниже 120 К происходит упорядочение катионов.

Известны также дефектные шпинели, например, кубическая высокотемпературная модификация $\gamma-Al_2O_3$, в которой положения магния в ячейке $MgAl_2O_4$ заняты только на $2/3$ катионами Al^{3+} : $(Al_{2/3}\square_{1/3})Al_2O_4$.

Плотнейшие и плотные упаковки шаров

Из 17 вышеперечисленных важнейших структурных типов одиннадцать являются производными **плотнейших упаковок равных шаров** (ПШУ), что показывает их большое значение для кристаллохимии.

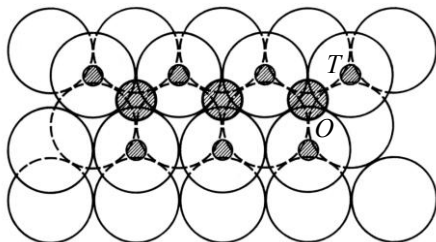


Рис. 37. Наложение двух слоев ПШУ с возникновением тетраэдрических (*T*) и октаэдрических (*O*) пустот

Все ПШУ построены из гексагональных плотноупакованных слоев, которые накладываются друг на друга так, что каждый шар касается трех шаров соседнего слоя (рис. 37). Число слоев, приходящихся на период ПШУ, перпендикулярный слою, называют **слоистостью упаковки**. Наиболее простые и важные ПШУ – двухслойная **гексагональная плотнейшая упаковка**

(ГПУ, рис. 39, *a*) и трехслойная **кубическая плотнейшая упаковка** (КПУ, рис. 38, *б*). Коэффициент упаковки любой из ПШУ составляет $\pi/3\sqrt{2} \approx 0,7405$. Во всех ПШУ присутствуют пустоты двух типов (рис. 37): окруженные 4 шарами (**тетраэдрические**) и 6 шарами (**октаэдрические**). На один шар ПШУ приходится две тетраэдрические пустоты и одна октаэдрическая. ПШУ – часто используемый способ наглядного описания простейших структур инертных газов, металлов и неорганических соединений. Например, в структуре Mg реализуется ГПУ, а в структуре NaCl – КПУ атомов Cl, где атомы Na занимают все октаэдрические пустоты.

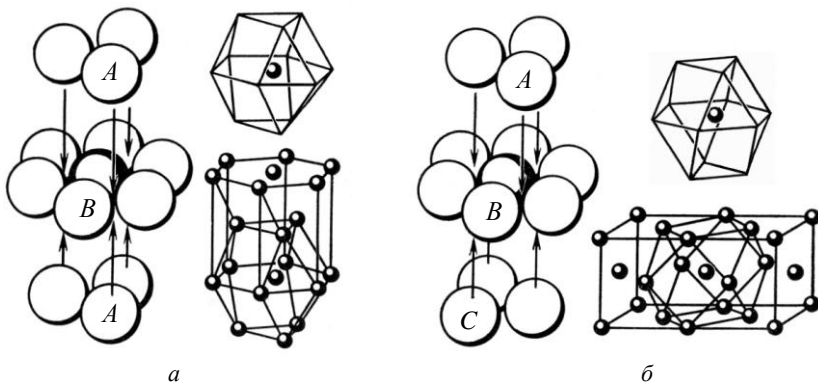


Рис. 38. Плотнейшие упаковки шаров: *a* – гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ) *АВАВ...* и ее КП – гексагональный кубооктаэдр; *б* – кубическая плотнейшая упаковка (КПУ) *АВСАВС...* и ее КП – архимедов кубооктаэдр

Моделью ГПУ может служить структура магния (рис. 22, *a*), а КПУ реализуется в структуре меди (рис. 20, *a*). В обоих ПШУ каждый шар имеет КЧ = 12, а координационные полиэдры имеют форму архимедова кубооктаэдра (КПУ, рис. 20, *b*) или его гексагонального аналога (ГПУ, рис. 22, *b*). Плотность заполнения шарами пространства, или **коэффициент упаковки k** , определяемый как *отношение суммарного объема шаров упаковки к объему занимаемой ими ячейки*, для обеих упаковок одинаков: $k = \pi / 3\sqrt{2} \approx 0,74048$. Информация о ГПУ и КПУ собрана в табл. 10.

Таблица 10. Характеристики важнейших шаровых упаковок

Характеристика	ГПУ	КПУ (ГЦК)	ОЦК
Пр. гр.	$R\bar{6}_3/mmc$	$Fm\bar{3}m$	$Im\bar{3}m$
Параметры ячейки	$a = 2r_{ш},$ $c = 4r_{ш}\sqrt{2/3}$	$a = 2\sqrt{2} r_{ш}$	$4r_{ш} / \sqrt{3}$
Шаров в ячейке	2	4	2
Плотность укладки	$\pi / 3\sqrt{2} \approx 0,7405$	$\pi / 3\sqrt{2} \approx 0,7405$	$\pi\sqrt{3} / 8 \approx 0,6802$
Координаты шаров	2/3, 1/3, 1/4; 1/3, 2/3, 3/4	0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0; 1/2, 0, 1/2; 1/2, 1/2, 0	0, 0, 0; 1/2, 1/2, 1/2
КЧ	12	12	8
Координационный полиэдр	Гексагональный кубооктаэдр	Архимедов кубооктаэдр	Куб
Число пустот на один шар	1 <i>O</i> -пустота и 2 <i>T</i> -пустоты	1 <i>O</i> -пустота и 2 <i>T</i> -пустоты	6 <i>T</i> -пустот (искаженных)
Радиусы пустот (в долях $r_{ш}$)	0,225 (<i>T</i> -пустота), 0,414 (<i>O</i> -пустота)	0,225 (<i>T</i> -пустота), 0,414 (<i>O</i> -пустота)	0,291
Обозначения	$ABAB\dots$ $ggg\dots$	$ABCABC\dots$ $kkkk\dots$	—

Все ПШУ с $n \geq 4$ являются комбинациями ГПУ и КПУ, например, четырехслойная – $ABAC\dots$. Есть и другое обозначение: каждому слою, расположенному между одинаковыми слоями, присваивают букву «г», а между разными – букву «к». Тогда ГПУ и КПУ получают символы $ggg\dots$ и $kkk\dots$ соответственно, а четырехслойная упаковка – символ $kkgk$. Истинный период упаковки всегда соблюдается в трехбуквенной нотации, а в двухбуквенной он может быть либо равен истинному, либо в 2 или 3 раза меньше.

В любой ПШУ каждый шар имеет КЧ = 12 и координационные полиэдры в виде кубооктаэдра (слой «к») или его гексагонального аналога (слой «г»). Во всех ПШУ на один шар приходится две *T*-пустоты и одна *O*-пустота, одинакова и плотность упаковки $k = \pi / 3\sqrt{2} \approx 0,7405$.

Все другие шаровые укладки уступают ПШУ по своему значению, так как меньше распространены в кристаллических структурах. Наибольшую

значимость среди них имеет ОЦК с КЧ = 8 + 6 и $k = \pi\sqrt{3} / 8 \approx 0,6802$, которая реализуется в структуре α -железа (рис. 21). Дополнительная информация об ОЦК дана в табл. 10.

Кристаллохимические радиусы

Несмотря на различие типов химических связей и разнообразие структур, при одинаковом типе и порядке связи межатомное расстояние d_{AB} для данной пары атомов выдерживается в разных структурах с точностью порядка 0,05–0,1 Å. Это позволяет приписать атомам для определенного типа связей между ними приблизительно постоянные «размеры» – **кристаллохимические радиусы**, т. е. *размерные характеристики атомов, соответствующие определенному типу связи и основанные на классическом представлении о связанных атомах как соприкасающихся шарах*. Такие радиусы **аддитивны**, т. е. при суммировании воспроизводят длины соответствующих химических связей. В соответствии с основными типами химической связи различают четыре системы кристаллохимических радиусов: **ионные, ковалентные, металлические и ван-дер-ваальсовы**.

Ковалентные и металлические радиусы часто объединяют в единую систему **атомных радиусов** (табл. 11). Атомные и ван-дер-ваальсовы радиусы (табл. 12) определяют, деля пополам межатомные расстояния, соответствующие связям между одноименными атомами, например, C–C, Al...Al, S...S и т. д. Более сложной является задача построения системы **ионных радиусов**, т. к. катион и анион имеют разные радиусы, а известна только их сумма. Эта трудность преодолевается путем независимого определения некоторых **опорных радиусов** анионов (например, O^{2-}), или из экспериментально измеренных расстояний от точки минимума электронной плотности до центров ионов на кратчайшей линии катион–анион.

На этих данных построена наиболее широко используемая система **физических ионных радиусов** по Шеннону (табл. 13).

Данные табл. 13 показывают, что ионные радиусы – величины не постоянные, подчиняющиеся следующим закономерностям:

- 1) радиусы ионов одного заряда увеличиваются с увеличением атомного номера внутри одной подгруппы Периодической системы;
- 2) радиусы уменьшаются с увеличением атомного номера по ряду изоэлектронных ионов ($Na^+ - Mg^{2+} - Al^{3+} - Si^{4+}$ или $N^{3-} - O^{2-} - F^-$);
- 3) радиусы изозарядных катионов лантаноидов и актиноидов уменьшаются с увеличением атомного номера (**лантаноидное и актиноидное сжатие**);
- 4) ионный радиус уменьшается с увеличением степени окисления атома;
- 5) радиусы ионов возрастают с ростом КЧ;
- 6) радиус катиона в высокоспиновом состоянии больше, чем в низкоспиновом.

Таблица 11. Атомные радиусы*

H 0,37																He	
Li 1,57	Be 1,13											B 0,97	C 0,77	N 0,71	O 0,74	F 0,64	Ne
Na 1,86	Mg 1,60											Al 1,43	Si 1,18	P 1,30	S 1,04	Cl 0,99	Ar
K 2,36	Ca 1,97	Sc 1,62	Ti 1,46	V 1,31	Cr 1,27	Mn 1,30	Fe 1,26	Co 1,25	Ni 1,24	Cu 1,28	Zn 1,37	Ga 1,39	Ge 1,39	As 1,48	Se 1,17	Br 1,19	Kr
Rb 2,48	Sr 2,15	Y 1,81	Zr 1,60	Nb 1,45	Mo 1,40	Tc 1,36	Ru 1,34	Rh 1,37	Pd 1,37	Ag 1,44	Cd 1,56	In 1,66	Sn 1,58	Sb 1,61	Te 1,70	I 1,36	Xe
Cs 2,62	Ba 2,24	La 1,87	Hf 1,59	Ta 1,46	W 1,41	Re 1,37	Os 1,36	Ir 1,36	Pt 1,39	Au 1,44	Hg 1,57	Tl 1,71	Pb 1,75	Bi 1,82	Po 1,19	At	Rn
Fr 2,80	Ra 2,35	Ac 2,03															
Лантаноиды			Ce 1,82	Pr 1,82	Nd 1,82	Pm	Sm 1,80	Eu 2,04	Gd 1,79	Tb 1,77	Dy 1,77	Ho 1,76	Er 1,76	Tm 1,75	Yb 1,93	Lu 1,74	
Актиноиды			Th 1,80	Pa 1,62	U 1,53	Np 1,50	Pu 1,62	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

* Основные источники: «Современная кристаллография» (т. 2) и справочник «Физические величины» (см. список литературы).

Таблица 12. Ван-дер-ваальсовы (межмолекулярные) радиусы неметаллов*

He 1,40	Ne 1,54	Ar 1,88	Kr 2,02	Xe 2,16	H 1,17	F 1,47	Cl 1,78	Br 1,85	I 1,96
O 1,52	S 1,80	Se 1,90	Te 2,06	N 1,58	P 1,80	As 1,85	C 1,70	Si 2,10	

* Источник: «Современная кристаллография», т. 2 (см. список литературы).

Таблица 13. Физические радиусы важнейших ионов, Å (R. D. Shannon, 1976)

78

Ион	КЧ	$r_{\text{ион}}$	Ион	КЧ	$r_{\text{ион}}$	Ион	КЧ	$r_{\text{ион}}$	Ион	КЧ	$r_{\text{ион}}$
Ag ⁺	2	0,81	Cd ²⁺	6	1,09	Cs ⁺	9	1,92	Ga ³⁺	6	0,76
	4	1,14		7	1,17		10	1,95	Ge ⁴⁺	4	0,53
	6	1,29		8	1,24		12	2,02		6	0,67
	8	1,42	Ce ³⁺	6	1,15	Cu ⁺	2	0,60	Hg ²⁺	2	0,83
Al ³⁺	4	0,53		7	1,21		4	0,74		4	1,10
	6	0,67		8	1,28		6	0,91		6	1,16
Ba ²⁺	6	1,49		9	1,34	Cu ²⁺	4 (κ)	0,71	Γ	6	2,06
	8	1,56		10	1,39		5	0,79	In ³⁺	4	0,76
	9	1,61	Ce ⁴⁺	6	1,01		6	0,87		6	0,94
	10	1,66		8	1,11	F ⁻	2	1,15		8	1,06
	12	1,75		10	1,21		3	1,16	K ⁺	6	1,52
Bi ³⁺	5	1,10	Cl ⁻	6	1,67		4	1,17		8	1,65
	6	1,17	Co ²⁺	4	0,72 (в)		6	1,19		9	1,69
	8	1,31		5	0,81	Fe ²⁺	4	0,77 (в)		10	1,73
Br ⁻	6	1,82		6	0,79 (н)		6	0,75 (н)		12	1,78
Ca ²⁺	6	1,14		6	0,89 (в)		6	0,92 (в)	La ³⁺	6	1,17
	8	1,26	Co ³⁺	6	0,69 (н)	Fe ³⁺	4	0,63 (в)		8	1,30
	9	1,32		6	0,75 (в)		5	0,72		9	1,36
	10	1,37	Cr ³⁺	6	0,76		6	0,69 (н)		10	1,41
	12	1,48	Cr ⁶⁺	4	0,40		6	0,79 (в)		12	1,50
Cd ²⁺	4	0,92	Cs ⁺	6	1,81	Ga ³⁺	4	0,61	Li ⁺	4	0,73
	5	1,01		8	1,88		5	0,69		6	0,90

Ион	КЧ	$\Gamma_{\text{ион}}$	Ион	КЧ	$\Gamma_{\text{ион}}$	Ион	КЧ	$\Gamma_{\text{ион}}$	Ион	КЧ	$\Gamma_{\text{ион}}$
Mg^{2+}	4	0,71	O^{2-}	3	1,22	Rh^{3+}	6	0,81	Tl^+	12	1,84
	5	0,80		4	1,24	Ru^{4+}	6	0,76	Tl^{3+}	6	1,03
	6	0,86		6	1,26	S^{2-}	6	1,70		8	1,12
Mn^{2+}	4	0,80 (в)	OH^-	2	1,18	S^{6+}	4	0,26	U^{6+}	2	0,59
	5	0,89 (в)		3	1,20	Sc^{3+}	6	0,89		4	0,66
	6	0,81 (н)		4	1,21	Se^{2-}	6	1,84		6	0,87
	6	0,97 (в)		6	1,23	Se^{6+}	4	0,42		7	0,95
Mn^{3+}	5	0,72	P^{5+}	4	0,31	Si^{4+}	4	0,40		8	1,00
	6	0,72 (н)	Pb^{2+}	4 (п)	1,12	Sn^{4+}	6	0,83	V^{3+}	6	0,78
	6	0,79 (в)		6	1,33	Sr^{2+}	6	1,32	V^{3+}	4	0,50
Mn^{4+}	6	0,67		8	1,43		8	1,40		5	0,60
Mo^{6+}	4	0,55		9	1,49		9	1,45		6	0,68
	6	0,73		10	1,54		10	1,50	Y^{3+}	6	1,04
Na^+	6	1,16		12	1,63		12	1,58		7	1,10
	7	1,26	Pb^{4+}	6	0,92	Te^{2-}	6	2,07		8	1,16
	8	1,32	Pd^{2+}	4 (к)	0,78	Te^{4+}	4 (п)	0,80		9	1,22
	9	1,38	Pd^{4+}	6	0,76	Te^{6+}	6	0,70	W^{6+}	4	0,56
Nb^{5+}	4	0,62	Pt^{2+}	4 (к)	0,74	Th^{4+}	6	1,08		6	0,74
	6	0,78	Pt^{4+}	6	0,77		8	1,19	Zn^{2+}	4	0,74
Ni^{2+}	4	0,69	Rb^+	6	1,66		9	1,23		5	0,82
	4 (к)	0,63		8	1,75		10	1,27		6	0,88
	5	0,77		9	1,77	Tl^{4+}	6	0,75	Zr^{4+}	6	0,86
	6	0,83		10	1,80	Tl^+	6	1,64		7	0,92
O^{2-}	2	1,21		12	1,86		8	1,73		8	0,98

Прим. Обозначения: к – квадрат, н – низкоспиновый, в – высокоспиновый, п – пирамида.

ОТВЕТЫ И УКАЗАНИЯ К ЗАДАЧАМ

- 1.4. Плоскость (322), проходит также через начало координат.
- 1.5. Плоскость (110) построена на узловых рядах $[\bar{1}10]$ и $[001]$, индексы остальных узлов являются линейными комбинациями узлов, лежащих на этих рядах.
- 1.8. Матрица преобразования $1 \ -1 \ 0 / 0 \ 1 \ -1 / 1 \ 1 \ 1$; новая ячейка втрое больше старой.
- 1.9. (011), (111), (213), (543).
- 1.11. $a = 5,68$, $b = 15,18$, $c = 6,54 \text{ \AA}$, $\beta = 118,53^\circ$, $x_1 = 0,033$, $y_1 = 0,140$, $z_1 = -0,051$; $x_2 = 0,533$, $y_1 = 0,640$, $z_1 = -0,551$.
- 1.13. $[\bar{1}0\bar{1}]$, (221).
- 1.14. $(\bar{1}01)$, $(0\bar{1}1)$, $(\bar{1}\bar{2}1)$.
- 2.3. Порядок операции симметрии U равен показателю степени в разности $U^n = E$, где E – единичная матрица.
- 2.27. Для вывода использовать стереографические проекции элементов симметрии и разложение точки общего положения.
- 2.41. Вписать икосаэдр в куб и найти общие элементы симметрии.
- 3.1. Размножить осью 5-го порядка ближайший к ней узел решетки.
- 3.12. При повороте вокруг оси y наименование оси не изменится, а при повороте вокруг осей x и z плоскость c станет b и a соответственно.
- 3.14. 1) I -ячейка; 2) I -ячейка; 3) A -ячейка.
- 3.15. Пр. гр. $P2_1/m$, начало координат в центре симметрии Координаты точек общего положения: $x, y, z; \bar{x}, 1/2 + y, \bar{z}; \bar{x}, y, \bar{z}; x, 1/2 - y, z$.
- 3.22. Пр. гр. $R \bar{3} m$, атомы Na и N(1) – в трехкратных позициях с симметрией $\bar{3}m$, атом N(2) – в 6-кратной позиции с симметрией $3m$.
- 4.2. Позиции с кратностью 1 могут быть лишь в симморфных группах с примитивной ячейкой Браве. Таких групп всего 36.
- 4.12. $I 4/mmm$, $Z = 4$.
- 4.19. 2.
- 4.35. $Rb_4CuW_7O_{24}$.
- 5.8. Рассмотреть взаимное расположение пустот.
- 5.13. Примерные значения: 0,225 (T -пустота), 0,414 (O -пустота)
- 5.16. MCl_3 .
- 5.20. $CsNiCl_3$.
- 6.3. 6,28 \AA , 3,14 \AA .
- 6.25. 1,85 \AA .
- 7.4. Mg_6MnO_8 , $KЧ = 5$.
- 7.6. Атом кислорода окружен $2Ca + Al + Si$, второе правило Полинга соблюдается.
- 7.9. $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$.

7.15. В водородной связи атом Н стягивает два атома кислорода, поэтому водорода в KH_2PO_4 хватит, чтобы вовлечь все атомы кислорода в Н-связи, которые образуют трехмерный каркас с катионами Na в пустотах.

8.9. 1) D_3 ; 2) C_2 .

8.11. Для моноклинной формы ТГС $C_2 = 2$, для ромбической – $D_2 = 222$.

9.1. Рассмотреть, как изменяются длины диагоналей ячейки в зависимости от изменения углов между ребрами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Современная кристаллография / Под ред. *Б. К. Вайнштейна*. М.: Наука, 1979. Т. 2.
2. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия: В 3-х т. М.: Мир, 1987. Т.2.
3. *Загальская Ю. Г., Литвинская Г. П.* Геометрическая кристаллография. 2-е изд. М.: Изд-во МГУ, 1986.
4. *Зоркий П. М.* Задачник по кристаллохимии и кристаллографии. М.: Изд-во МГУ, 1981.
5. *Загальская Ю. Г., Литвинская Г. П.* Геометрическая микрокристаллография. М.: Изд-во МГУ, 1976.
6. *Загальская Ю. Г.* и др. Руководство к практическим занятиям по кристаллохимии / *Ю. Г. Загальская, Г. П. Литвинская, Ю. К. Егоров-Тисменко*. М.: Изд-во МГУ, 1983.
7. *Варикаш В. М., Хачатрян Ю. М.* Избранные задачи по физике твердого тела. Минск: Вышайшая школа, 1969.
8. *Уманский М. М., Золина З. К.* Сборник задач по рентгеноструктурному анализу. М.: Изд-во МГУ, 1975.
9. Задачи по кристаллографии / Под ред. *Е. В. Чупрунова, А. Ф. Хохлова*. М.: Физматинлит, 2003.
10. *Розин К. М., Гусев Э. Б.* Кристаллография и дефекты кристаллической решетки. М.: Металлургия, 1990.
11. *Пенкаля Т.* Очерки кристаллохимии. Л.: Химия, 1974.
12. *Бокый Г. Б.* Введение в кристаллохимию. М.: Изд-во МГУ, 1954.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список использованных обозначений.....	3
Предисловие.....	4
Задачи и упражнения	5
1. Кристаллическая решетка, преобразования координатных систем кристаллов.....	5
2. Закрытые операции и точечные группы симметрии.....	8
3. Симметрия кристаллических структур.....	13
4. Правильные системы точек и особенности структуры.....	17
5. Плотнейшие шаровые упаковки.....	22
6. Кристаллохимические расчеты.....	25
7. Координация атомов и мотив структуры.....	27
8. Физические свойства и симметрия кристалла.....	30
9. Разные задачи.....	32
Блиц-тестирование.....	35
Пояснения и методические указания	37
Преобразования кристаллографических систем координат.....	37
Закрытые операции и элементы симметрии.....	38
Точечные группы симметрии, их символика и классификация.....	40
Точечные группы симметрии кристаллов. Сингонии.....	44
Ячейки Браве.....	46
Открытые операции симметрии.....	48
Пространственные группы симметрии.....	50
Правильные системы точек пространственных групп.....	55
Методические указания к построению графиков пространственных групп моноклинной и ромбической сингоний.....	58
План описания структуры по модели.....	62
Важнейшие структурные типы	63
Структурный тип меди (A1).....	63
Структурный тип α -железа (A2).....	64
Структурный тип магния (A3).....	64
Структурный тип алмаза (A4).....	65
Структурный тип графита (A9).....	65
Структурный тип NaCl (B1).....	65
Структурный тип CsCl (B2).....	66
Структурный тип сфалерита ZnS (B3).....	66
Структурный тип вюрцита ZnS (B4).....	67
Структурный тип никелина NiAs (B8).....	67
Структурный тип флюорита CaF ₂ (C1).....	68
Структурный тип пирита FeS ₂ (C2).....	69
Структурный тип рутила TiO ₂ (C4).....	69

Структурный тип CdI_2 ($C6$).....	70
Структурный тип корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($D5_1$).....	71
Структурный тип перовскита CaTiO_3 ($E2_1$).....	71
Структурный тип шпинели MgAl_2O_4 ($H1_1$).....	72
Плотнейшие и плотные упаковки шаров.....	74
Кристаллохимические радиусы.....	76
Ответы и указания к задачам	80
Библиографический список	81
Оглавление	82

Учебное издание

Солодовников Сергей Федорович

**ЗАДАЧИ И МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО СТРУКТУРНОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ
И КРИСТАЛЛОХИМИИ**

Учебно-методическое пособие

Редактор

Подписано в печать

Формат 60 × 84 1/8. Уч.-изд. л.

Тираж экз. Заказ №

Редакционно-издательский центр НГУ.
630090, Новосибирск-90, ул. Пирогова, 2.