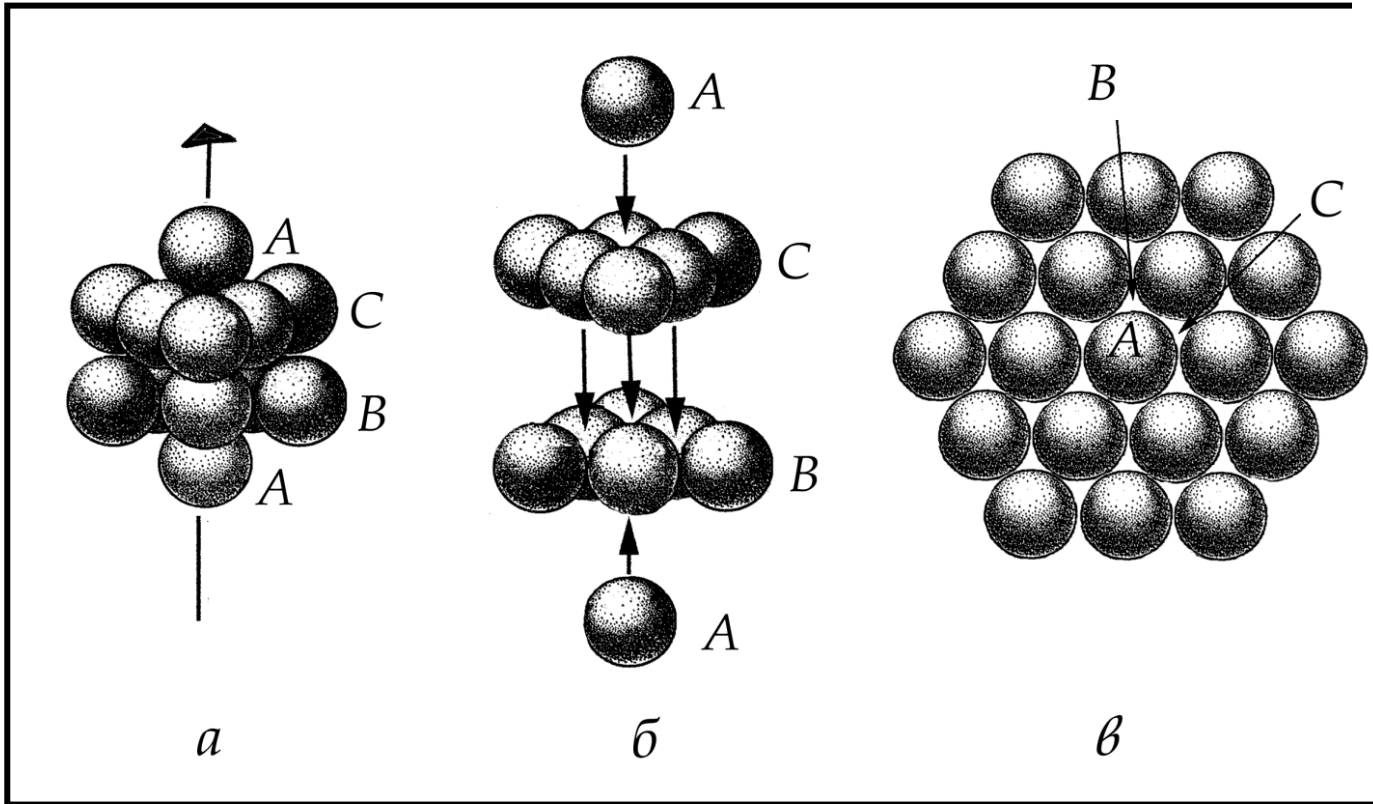


# Занятие Весна 6 Симметрия ГПУ

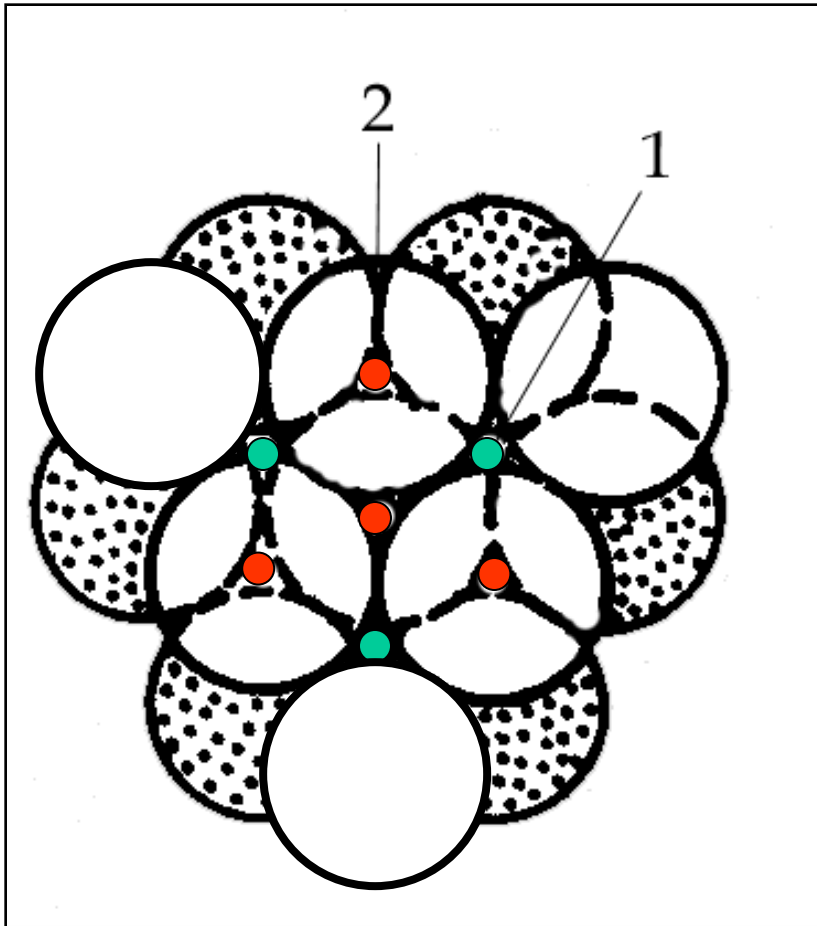




Разделение плотнейшей укладки шаров (*a*) на плотнейшие слои (*б*), перпендикулярные оси 3-го порядка гексагональной симметрии.



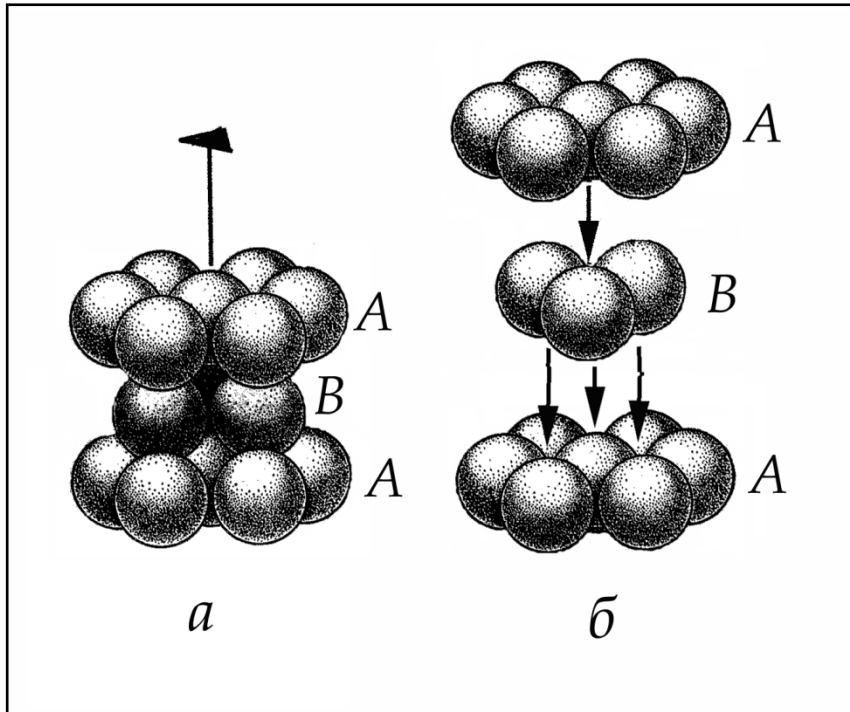
В изолированном плотнейшем слое (*в*) каждый шар (A) окружен шестью лунками (B и C), а так как каждая лунка образована тремя шарами, то соотношение шаров и лунок 1 : 2



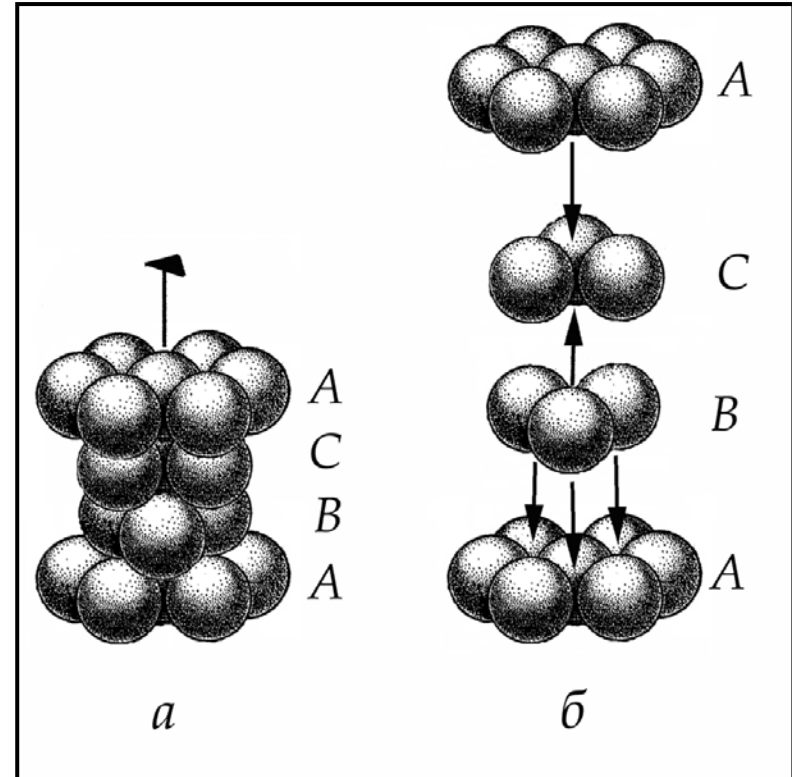
Шары 2-го слоя заполняют  
лишь половину лунок  
предыдущего  
плотнупакованного слоя.  
При этом образуется два  
вида лунок: половина  
**сквозных (1)** и половина  
**несквозных (2)**



# Типы плотнейших упаковок



Двухслойная (гексагональная)  
плотнейшая упаковка –  
AB AB AB ... (a)  
и ее разделение на слои (б)



Трехслойная (кубическая)  
плотнейшая упаковка –  
ABC ABC ... (a)  
и ее разделение на слои (б)



# Характеристики плотнейших упаковок любой слойности:

Плотнейшие упаковки характерны:

- для структур простых соединений с ненаправленной и ненасыщаемой химической связью, т.е. структур **металлов** и **благородно-газовых** элементов:

*Mg, He* – двухслойная упаковка,

*Cu, Ar* – трехслойная упаковка,

*La* – четырехслойная упаковка,

- **КЧ** любого шара упаковки = **12**,  
расстояния между шарами в слое и между слоев одинаковы,  
**коэффициент заполнения** пространства = **74,05 %**



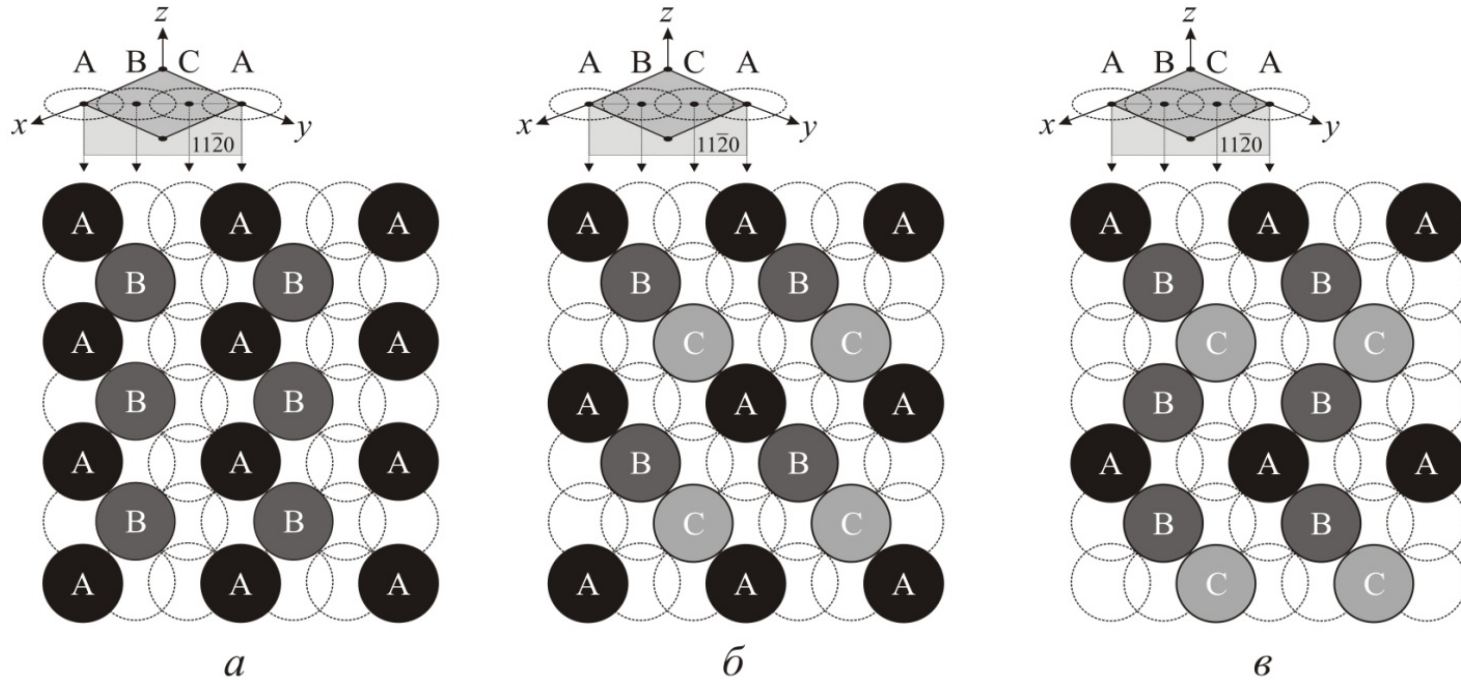
- Различные комбинации трех слоев ( *A*, *B* и *C* ) позволяют получить бесконечное множество многослойных упаковок:
  - ... *AB AB AB* ... 2-слойная упаковка гексагональной симметрии
  - ... *ABC ABC* ... 3-слойная упаковка кубической симметрии
  - ... *ABAC ABAC* ... 4-слойная упаковка гексагональной симметрии
  - ... *ABCACB* ... 6-слойная упаковка гексагональной симметрии
- Симметрия всех полученных упаковок описывается в рамках 2 сингоний (нужна ось 3-его порядка): гексагональная и кубическая ( причем для последней обязательно нужна *F*-решетка!).

**Можно получить несколько деформированные ПУ  
и в других сингониях  
(тетрагональной – например рутил,  
ромбической – например марказит)**



Л. Полинг предложил ввести особое обозначение для гексагональных (h) и кубических слоев (c). Справедливости ради нужно отметить, что независимо от Полинга подобные обозначения использовали Уайкофф, Ягодзински, Германн и Эвальд. В русской литературе с легкой руки Н.В.Белова гексагональные и кубические слои обозначаются буквами **Г** и **К** соответственно.

Поэтому в дальнейшем, может и не совсем оправданно, этот способ мы будем называть **символикой Полинга-Белова**.

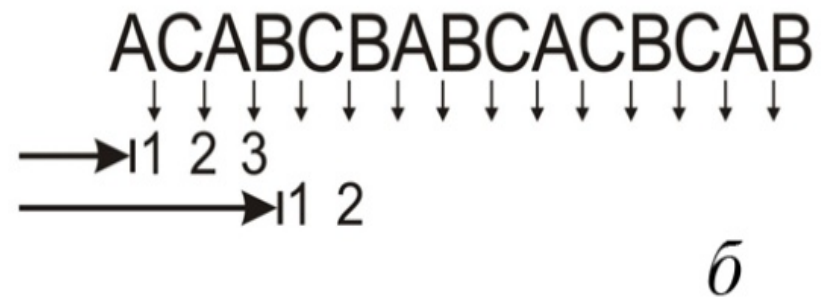
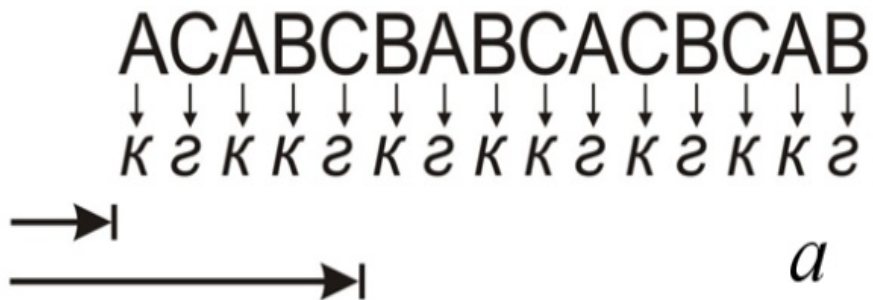


Схема, поясняющая формирование символа Жданова для различных упаковок:

а – двухслойная (11),

б – трехслойная ( $\infty$ ),

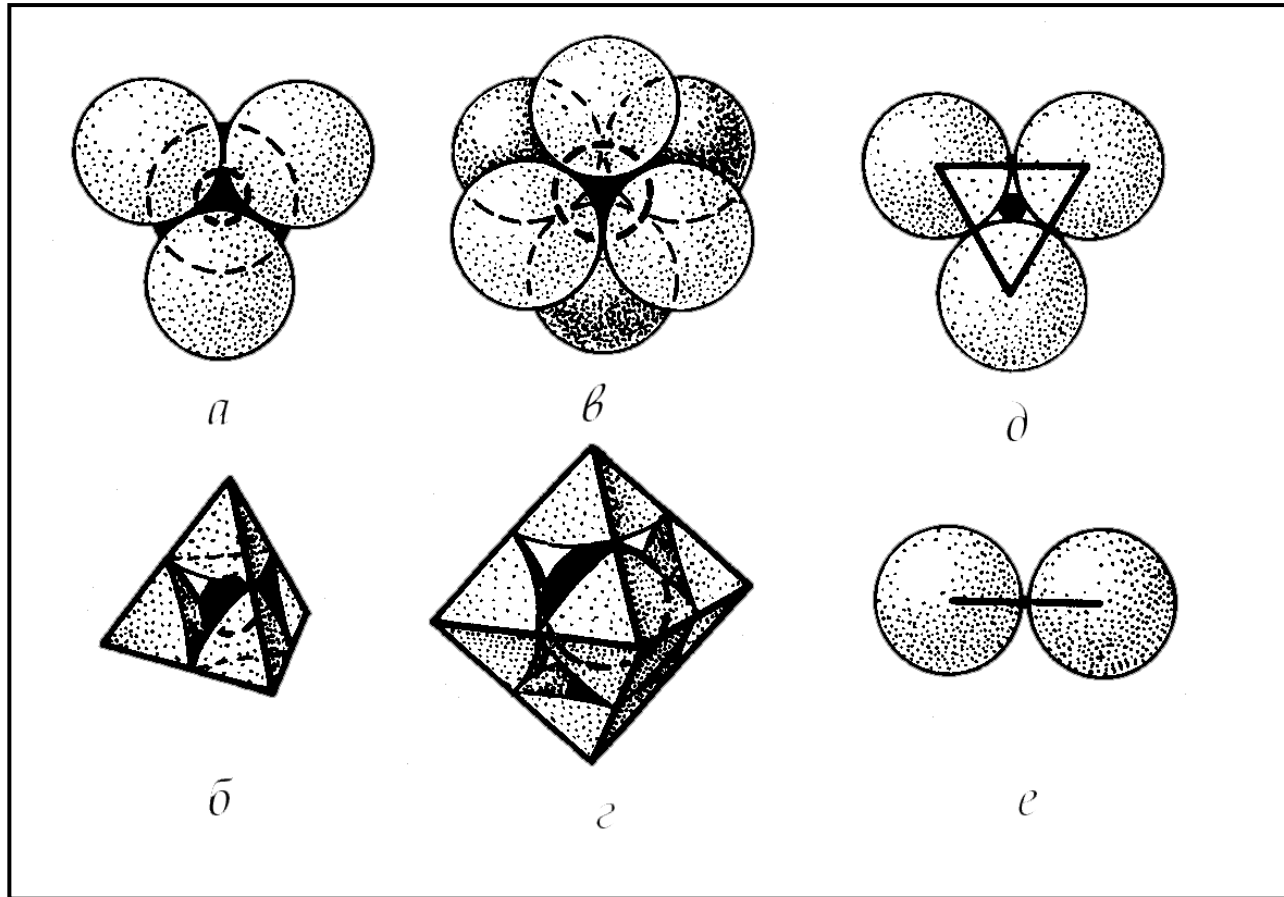
в – четырехслойная (22)



Определение символа упаковки  
по Полингу (а) и Жданову (б)



# Типы пустот в плотнейших упаковках



а, б – тетраэдрическая, в, г – октаэдрическая,  
д – тригональная, е - двухкоординатная



**Разнообразие кристаллических структур,  
построенных на основе плотнейших упаковок,  
связано с геометрией заполнения пустот того или  
иного типа.**

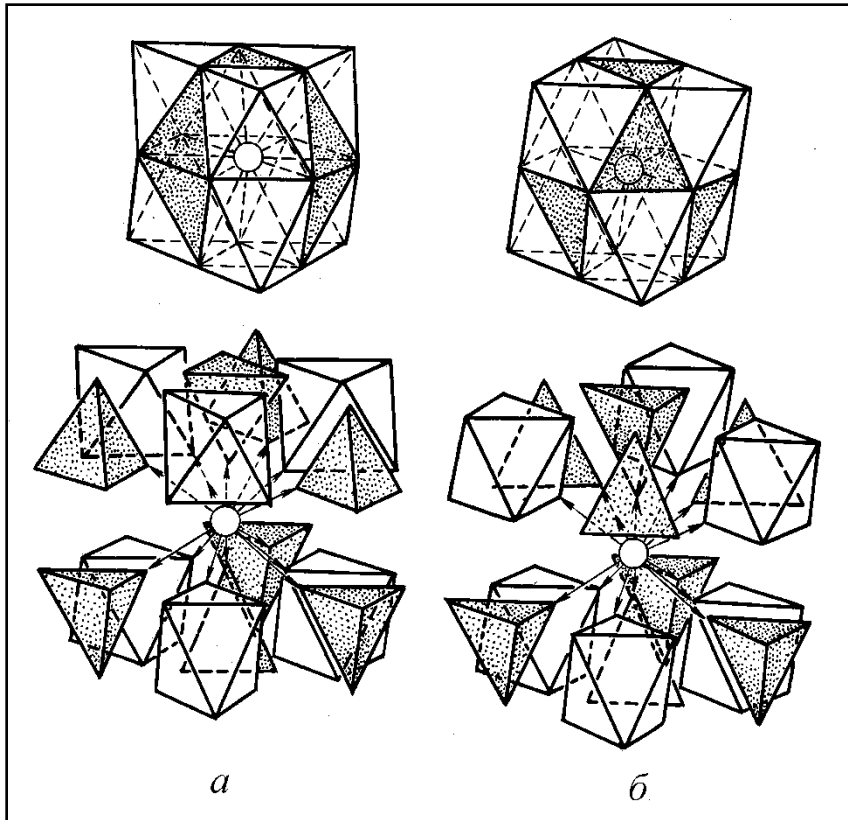


Схема расположения тетраэдрических и октаэдрических пустот в гексагональной (а) и кубической (б) плотнейших упаковках

- **Каждый шар любой плотнейшей упаковки окружен 8-ю тетраэдрическими и 6-ю октаэдрическими пустотами**



- **На каждый шар любой плотнейшей упаковки приходится две тетраэдрические и одна октаэдрическая пустота**

- **Все плотноупакованное пространство разделяется без промежутков на октаэдры и тетраэдры**

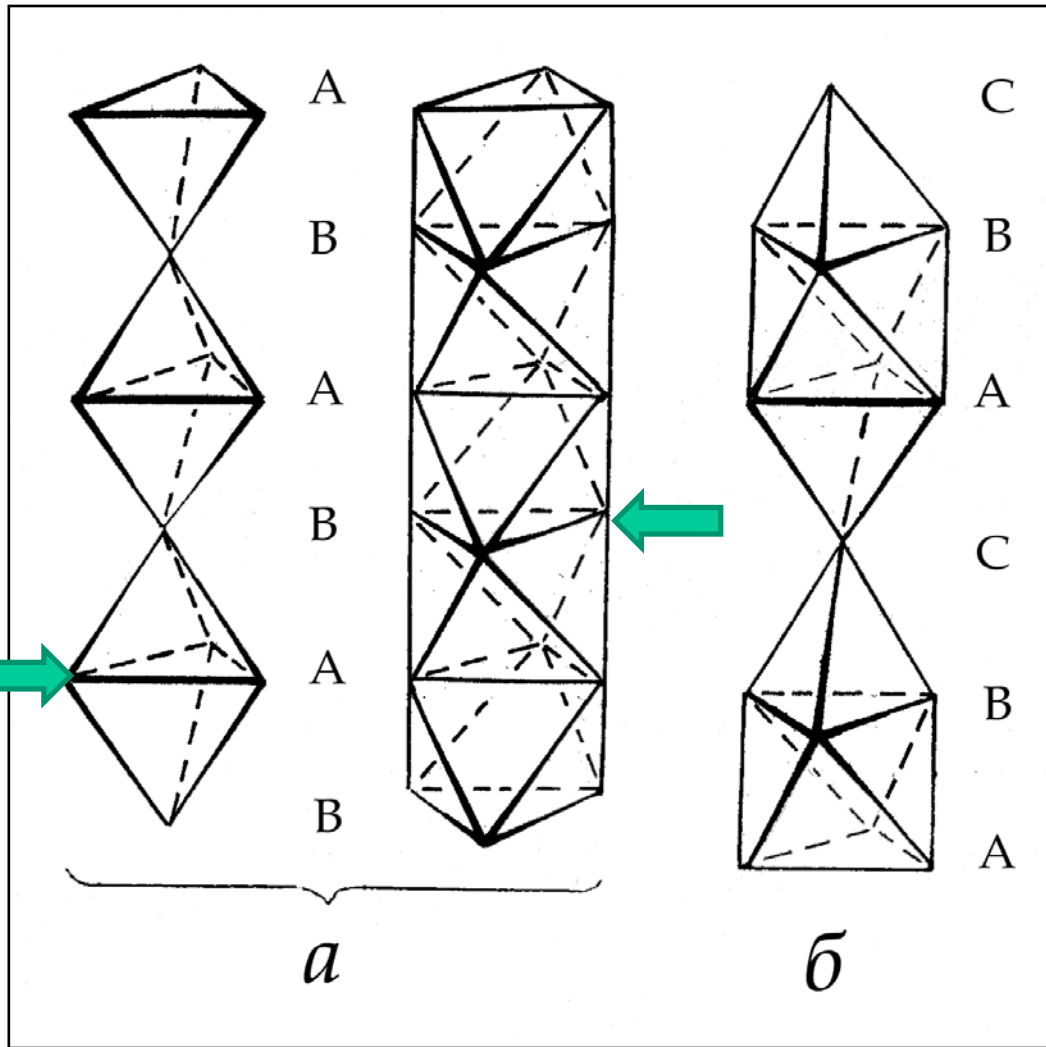
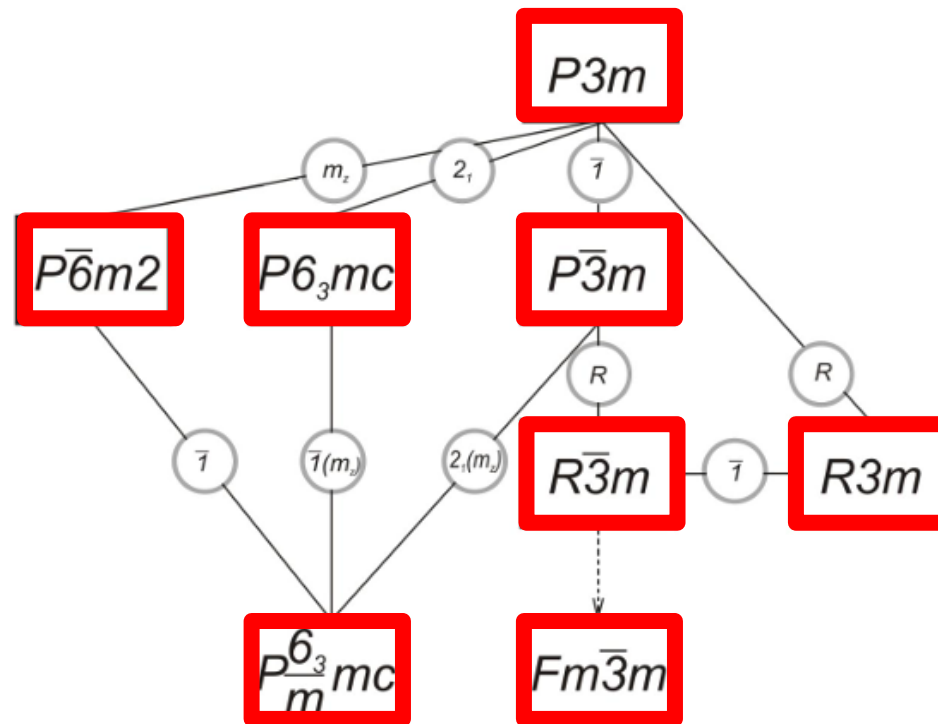


Схема расположения тетраэдрических и октаэдрических пустот вдоль осей 3-го порядка в гексагональной (а) и кубической (б) плотнейших упаковках

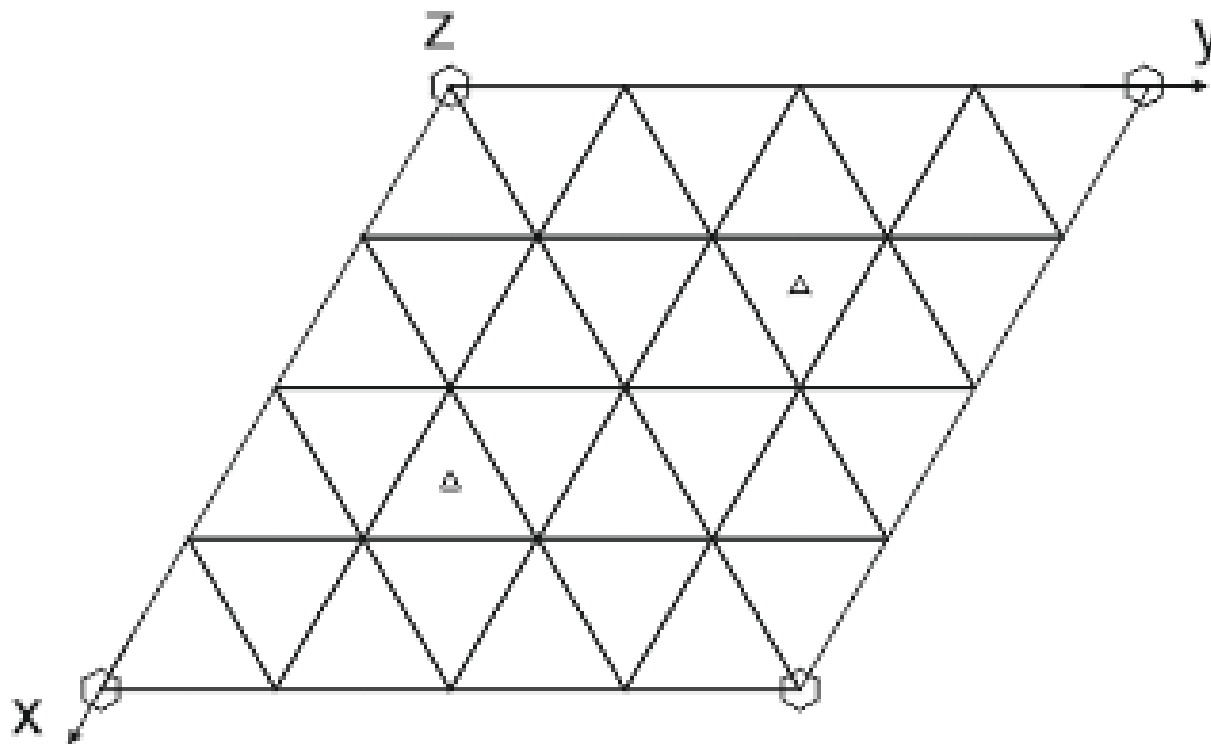
**В гексагональной упаковке пустоты одного типа связаны гранями!!!**

# Симметрия ГПУ

$P6_3/mmc$



# Этапы построения графика пр.группы $P 6_3/m m c$

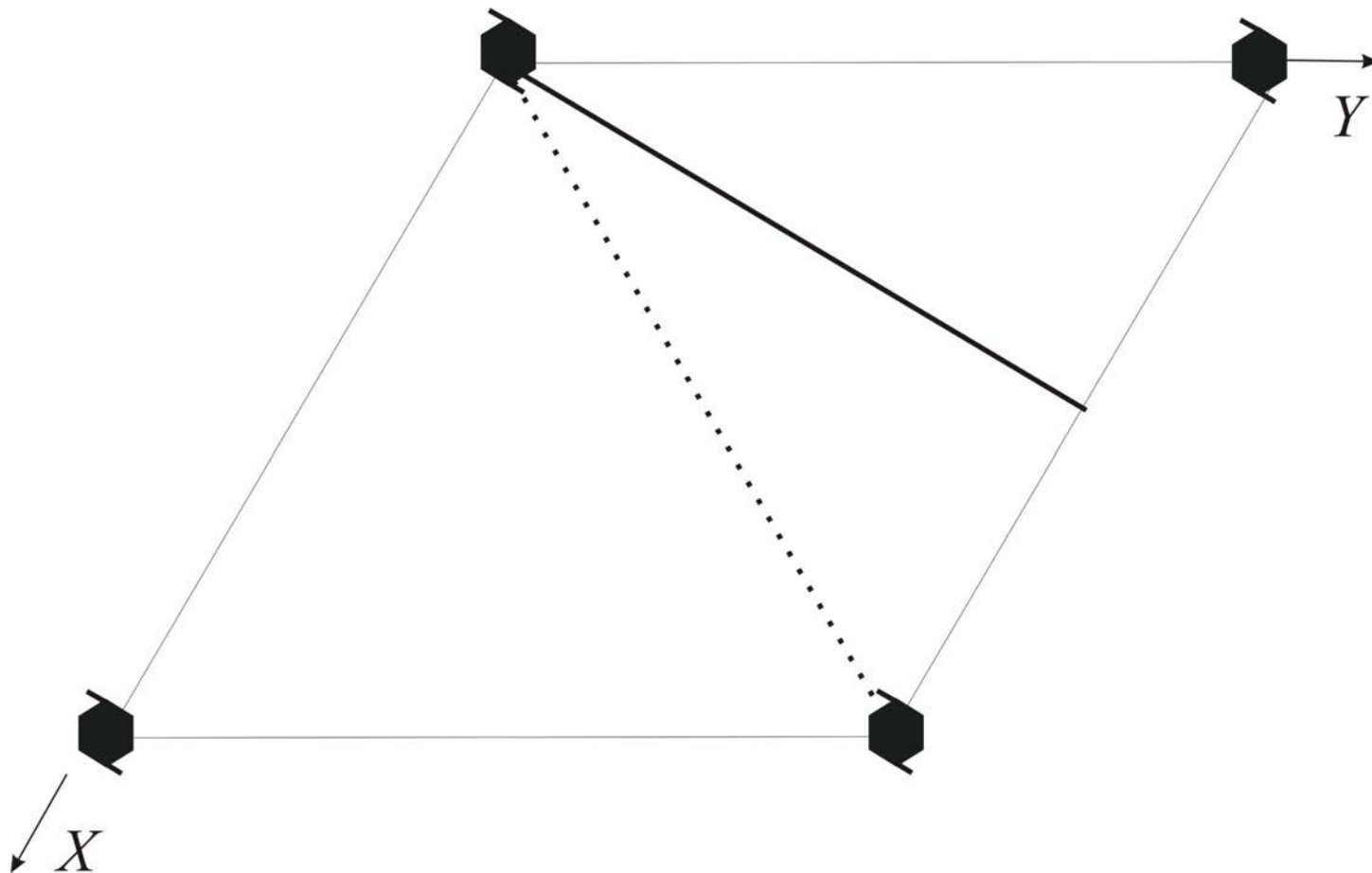


**Трафарет для рисования  
Действия записываем!**

# Этапы построения графика пр.группы $P 6_3/m m c$

$$m_k \cdot c_d = 6_3$$

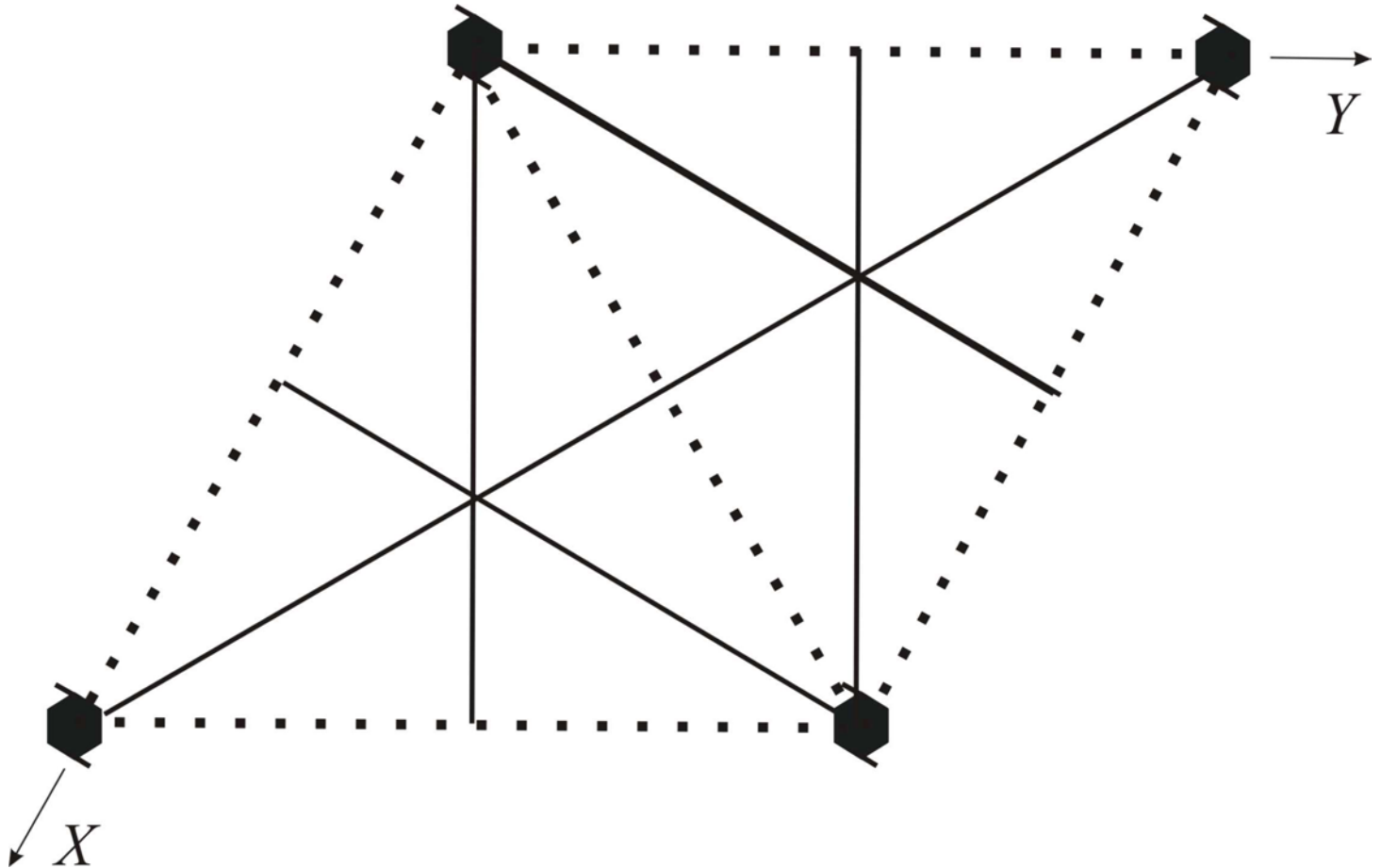
$30^\circ$



# Размножим порождающие плоскости

$$m_k \cdot c_d = 6_3$$

$30^\circ$



# Этапы построения графика пр.группы $P 6_3/m m c$

$$m_K \cdot c_d = 6_3$$

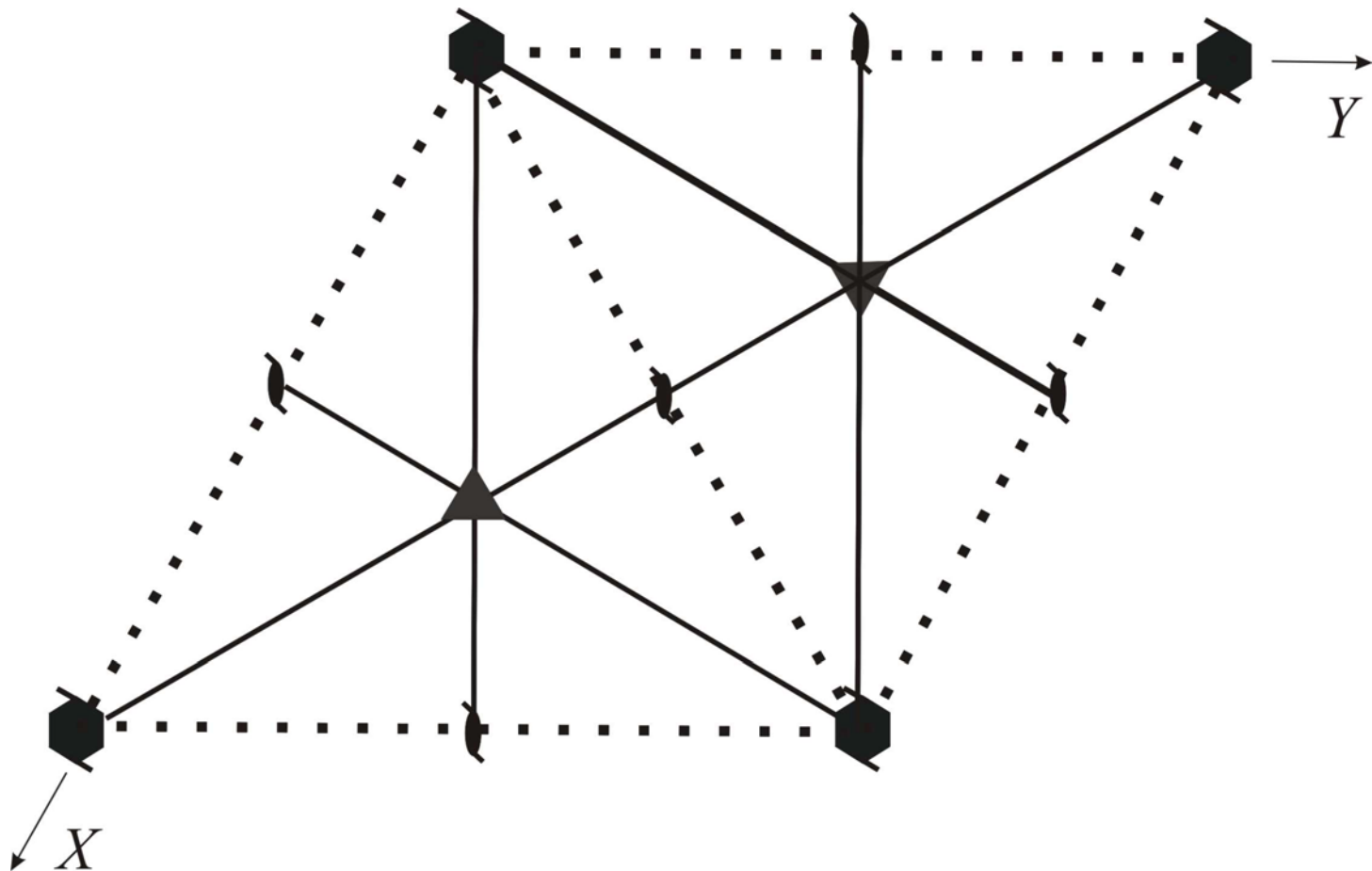
$30^\circ$

$$m_K \cdot m_K = 3$$

$60^\circ$

$$m_K \cdot c_d = 2_1$$

$90^\circ$



# Этапы построения графика пр.группы $P 6_3/m m c$

$$m_k \cdot c_d = 6_3$$

30°

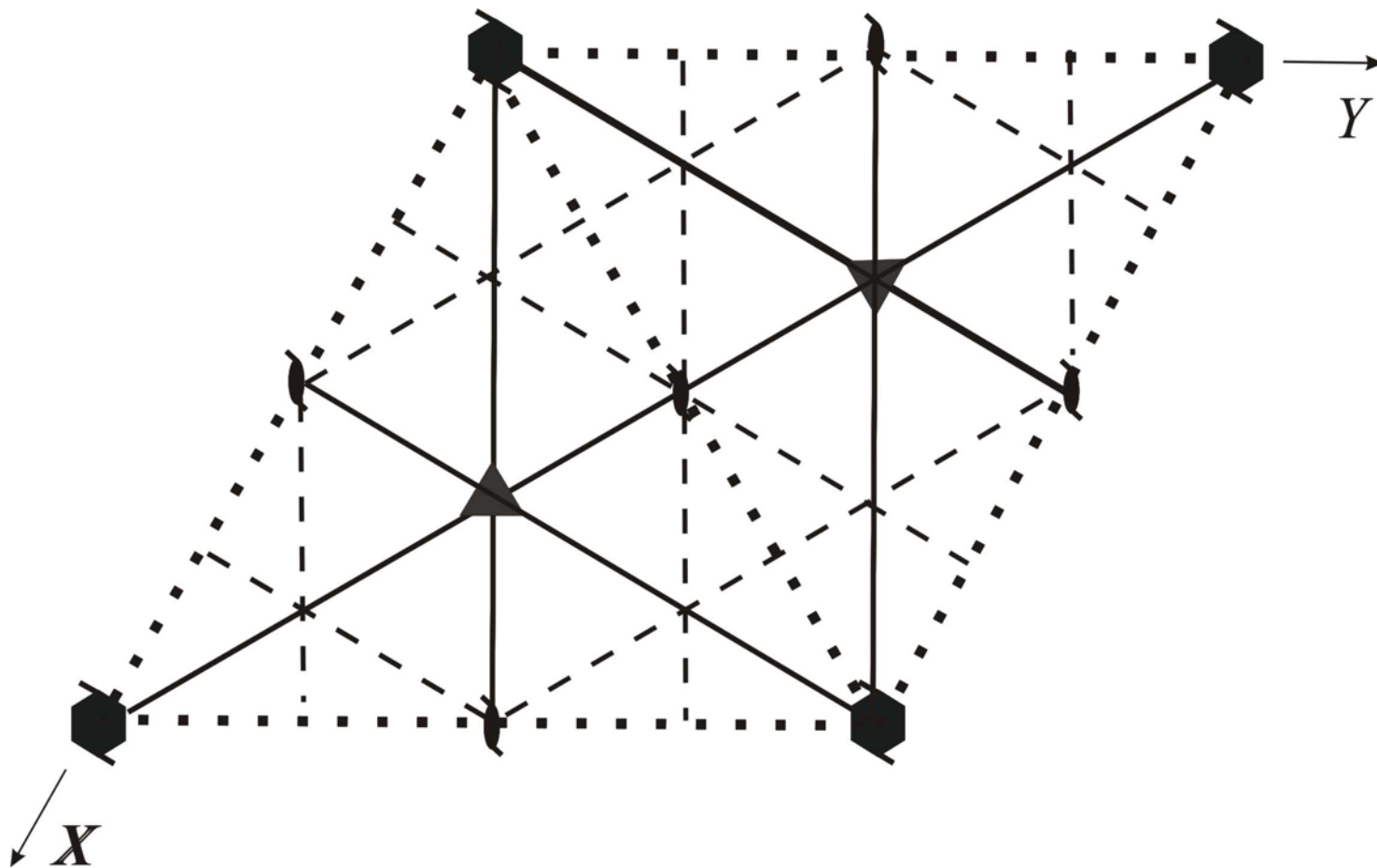
$$m_k \cdot m_k = 3$$

60°

$$m_k \cdot c_d = 2_1$$

90°

$$m_k ; b_k$$



# Этапы построения графика пр.группы $P 6_3/m m c$

$$m_k \cdot c_d = 6_3$$

30°

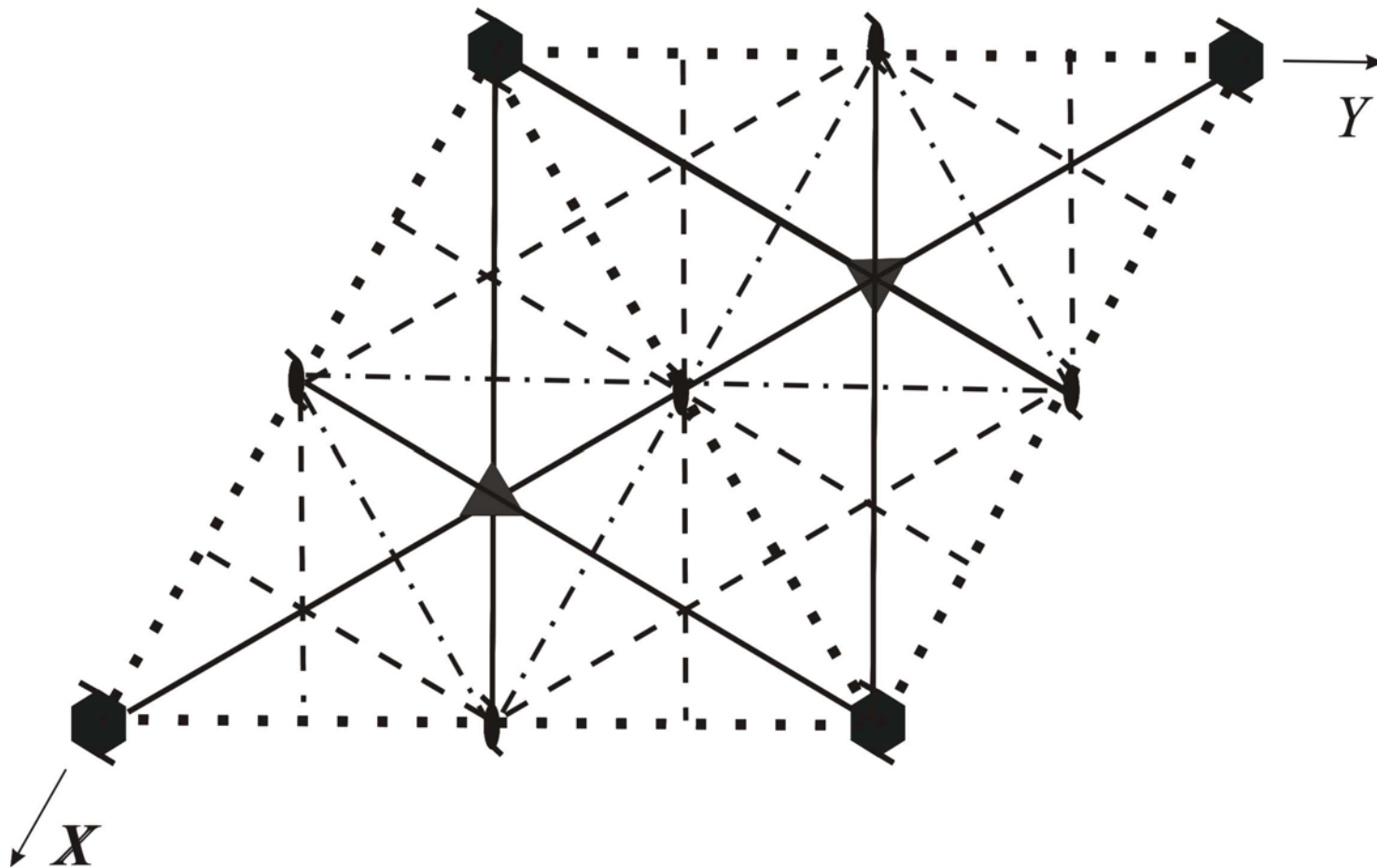
$$m_k \cdot m_k = 3$$

60°

$$m_k \cdot c_d = 2_1$$

90°

$m_k ; b_k$   
 $c_d ; n_d$



# А теперь вводим горизонтальную плоскость!

$$m_k \cdot c_d = 6_3$$

30°

$$m_k \cdot m_k = 3$$

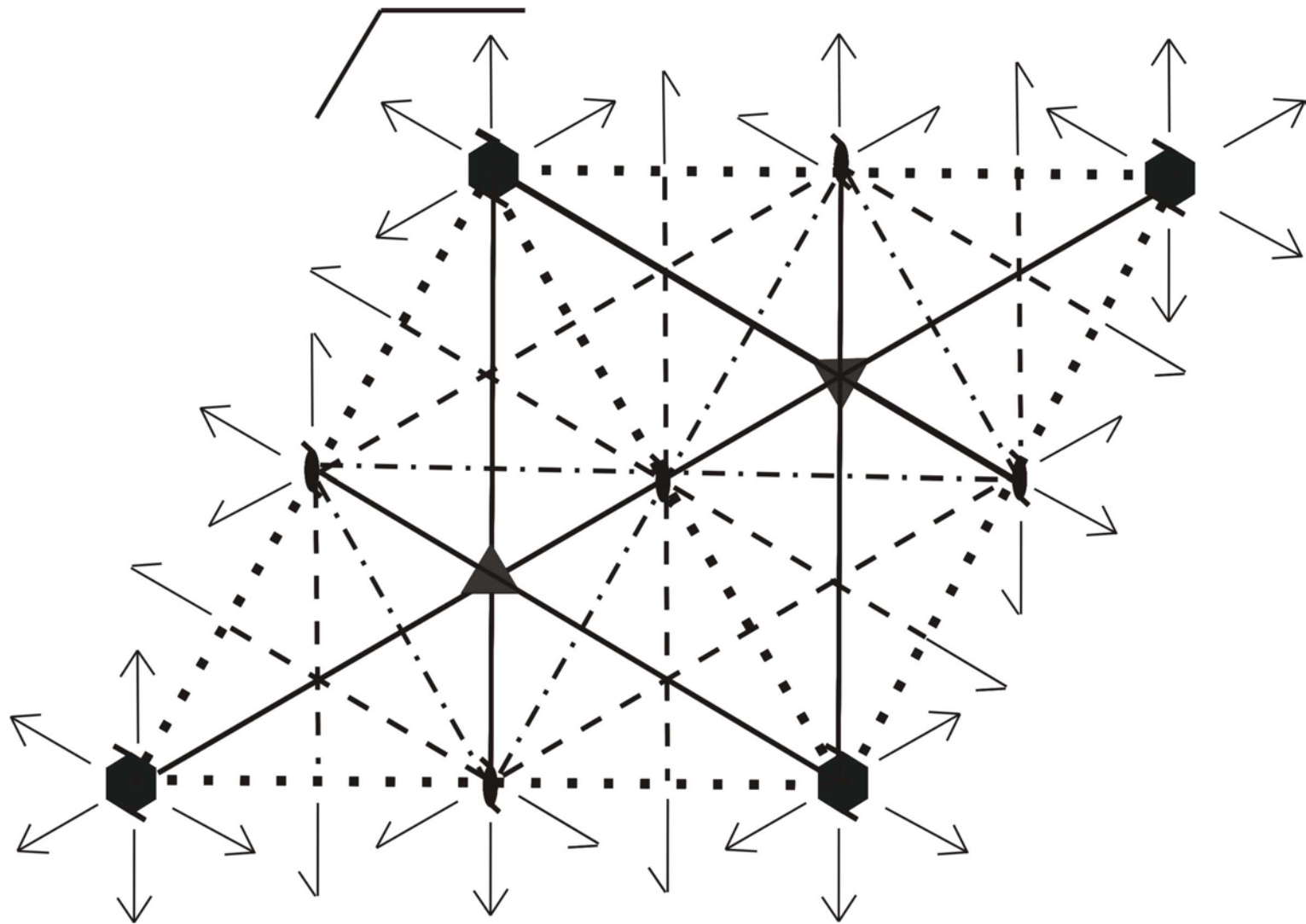
60°

$$m_k \cdot c_d = 2_1$$

90°

$$m_k ; b_k$$

$$c_d ; n_d$$



$$m_z \cdot m_k = 2; \quad m_z \cdot b_k = 2_1;$$

# А теперь вводим горизонтальную плоскость!

$$m_K \cdot c_d = 6_3$$

30°

$$m_K \cdot m_K = 3$$

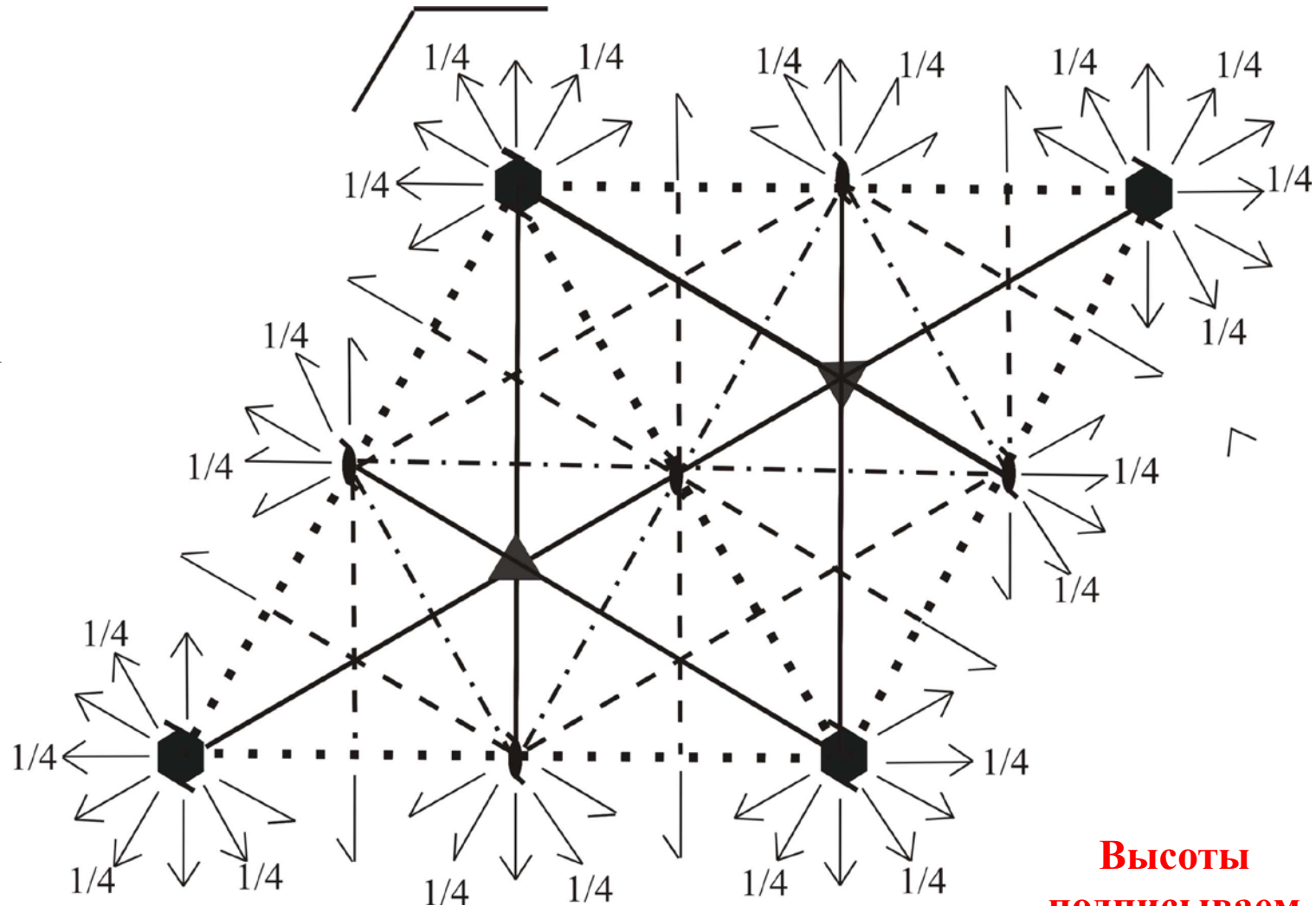
60°

$$m_K \cdot c_d = 2_1$$

90°

$$m_K ; b_K$$

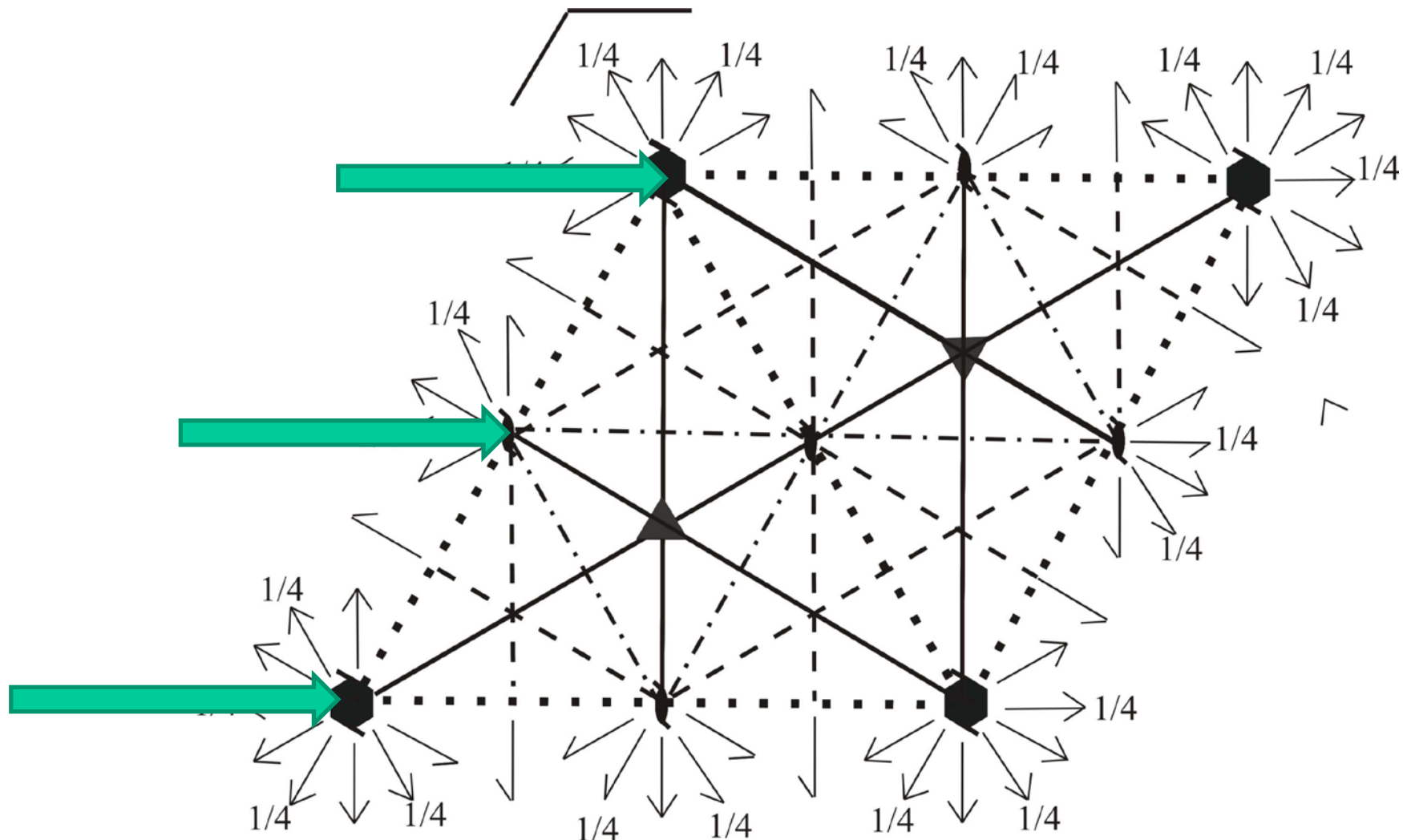
$$c_d ; n_d$$



**Высоты  
подписываем  
карандашом!**

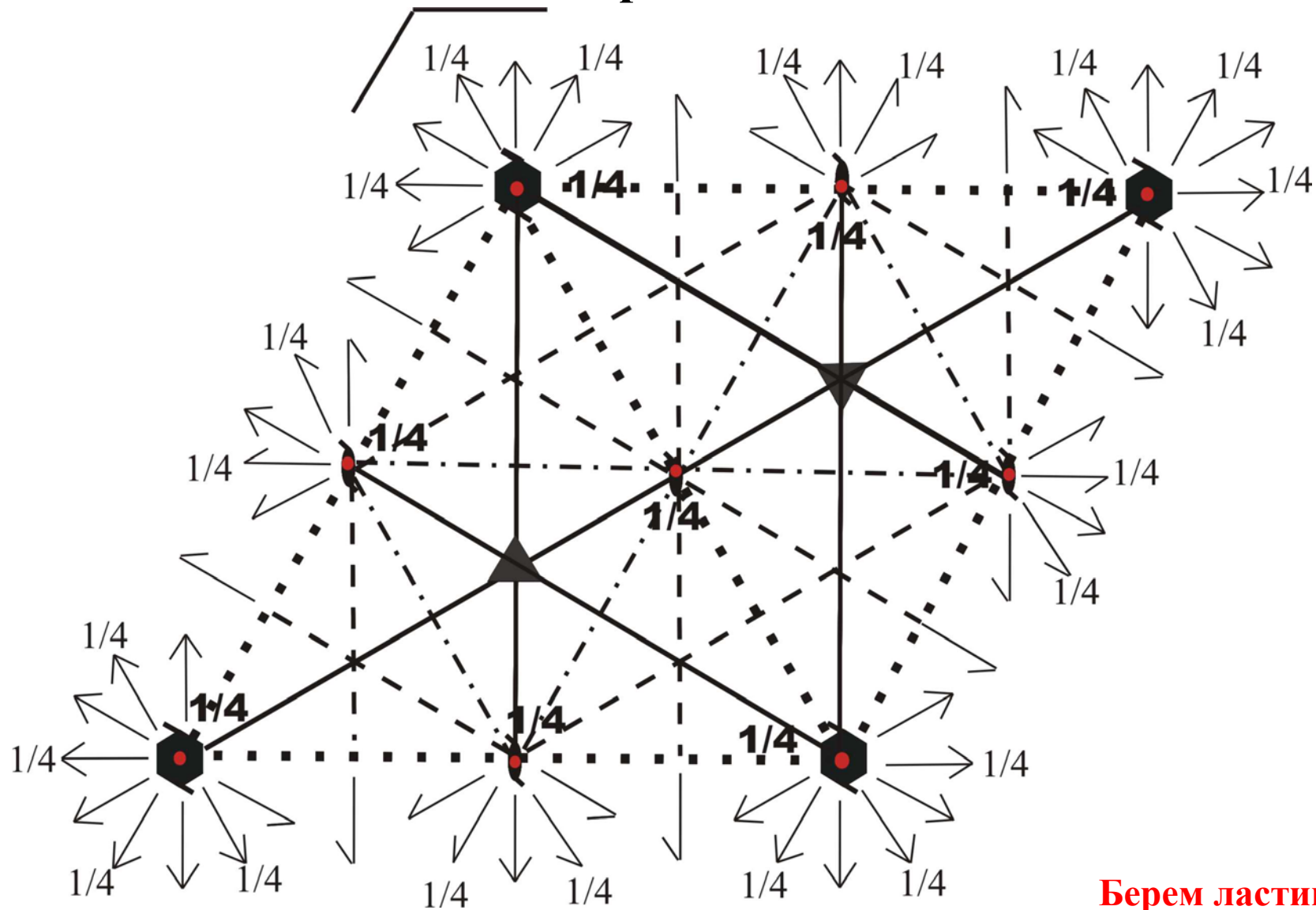
$$m_z \cdot m_K = 2; \quad m_z \cdot b_K = 2_1; \quad m_z \cdot c_d = 2 \quad m_z \cdot n_d = 2_1;$$

# Ищем центры любым способом!



$m_z \cdot 2_{1z}$  например так

# А теперь меняем высоты учетом нового начала координат



**Берем ластик  
и меняем высоты!**

# Выбор начала координат в пр.гр. $R \bar{6}_3/m m c$

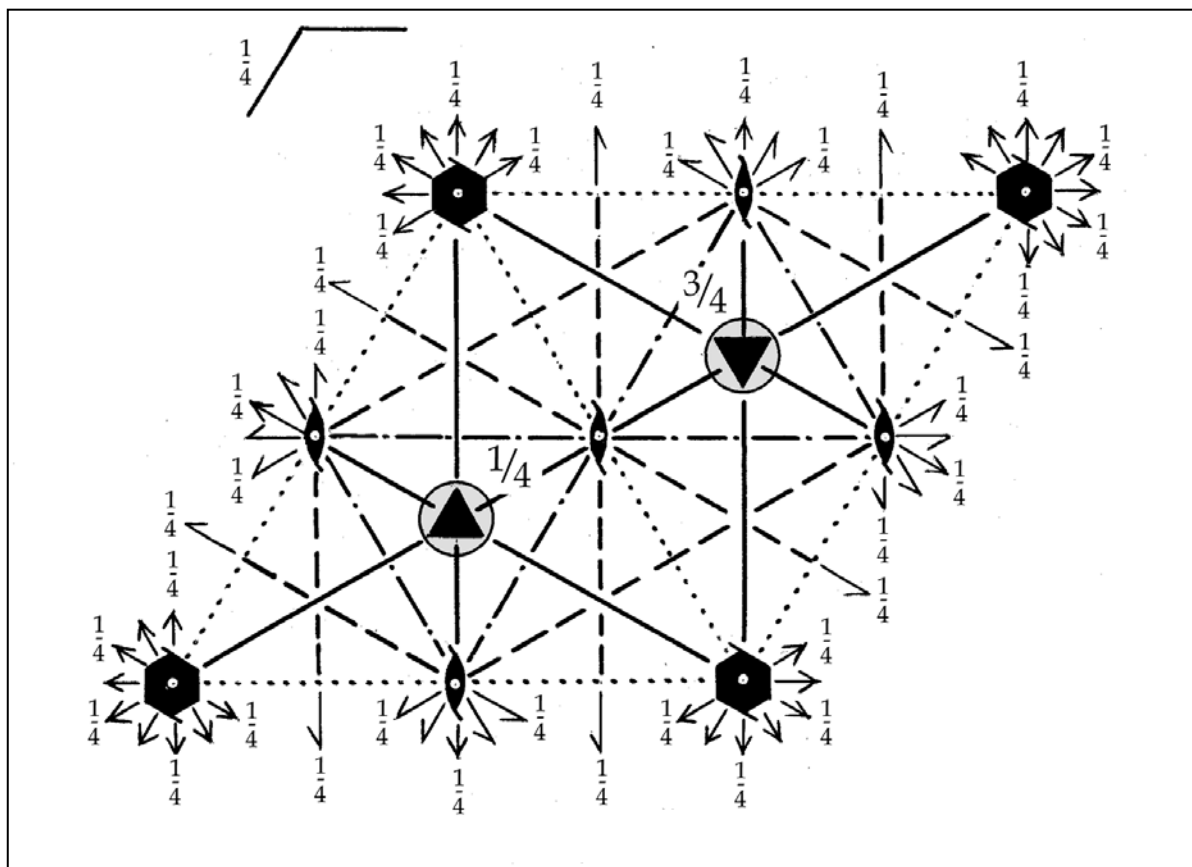
Четыре позиции с одинаковой величиной симметрии  
(12)

Три позиции: (b) (c) (d), совпадающие  
с особой точкой инверсионной оси 6-го порядка, т.е.  
точкой пересечения оси  $Z$  и горизонтальной  
плоскости  $m_z$       Симметрия  $\bar{6} m 2 = 3/m m 2$

Одна позиция – (a), совпадающая с истинным  
центром инверсии, отстоящим от  $m_z$  на  $1/4 T_z$

$$\begin{aligned} \text{Симметрия} & \quad \bar{3} m \\ 6_3 = 3 \cdot 2_1 & \quad 2_1 \cdot m_z = \bar{1} \end{aligned}$$

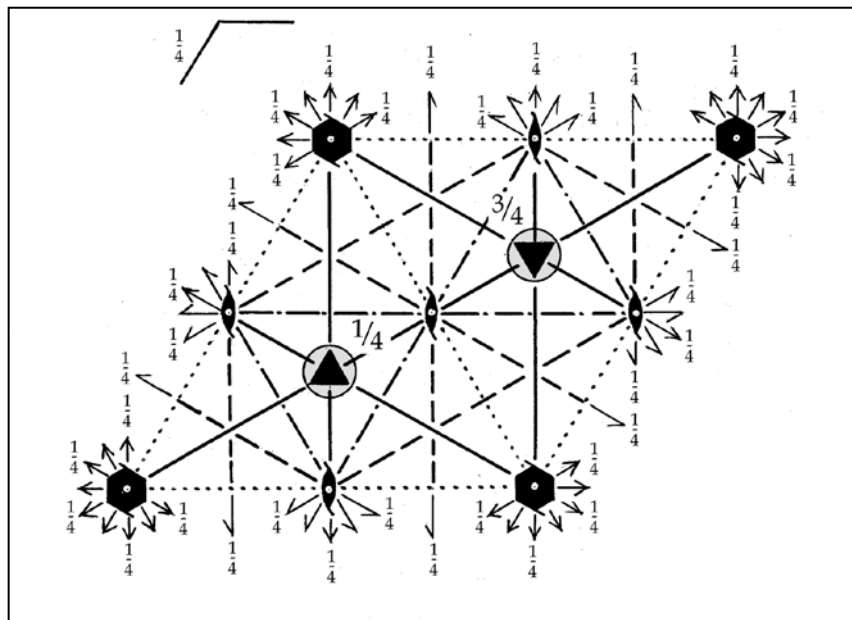
# График пр.группы $P 6_3/m t c$ и характеристики правильной системы точек, занимаемых шарами двухслойной гексагональной плотнейшей упаковки



Симметрия позиции	$\bar{6} m 2$
Величина симметрии	12
Число степеней свободы	0
Кратность	$24:12=2$
Координаты	$1/3 \ 2/3 \ 3/4$ $2/3 \ 1/3 \ 1/4$

**Смотрим свою структуру Mg и корректируем начало координат и координаты атомов!**

# Положение и симметрия тетраэдрических и октаэдрических пустот гексагональной упаковки



Центры тяжести тетраэдрических пустот расположены на осях  $\bar{3}$

Симметрия позиции  $3m$

Координаты  $(\frac{1}{3} \frac{2}{3} +z, \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2} -z,$

$\frac{2}{3} \frac{1}{3} -z, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2}+z)$

Центры тяжести октаэдрических пустот совпадают с центрами инверсии на осях  $\bar{6}_3$

Симметрия позиции  $\bar{3}m$

Координаты  $(0 \ 0 \ 0, 0 \ 0 \ \frac{1}{2})$

## НА ДОМ!

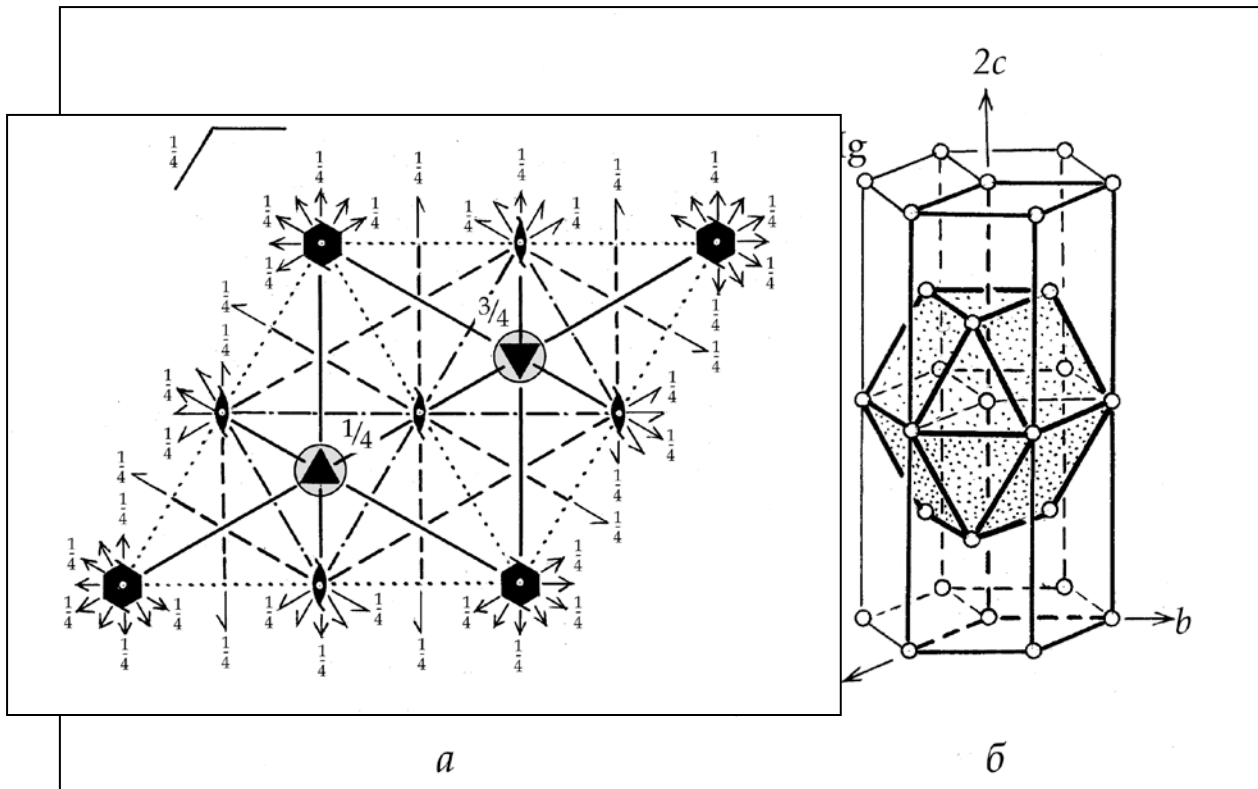
1) Определить число тригональных пустот, приходящихся на 1 ШАР ПУ (на примере ГПУ)

2) записать координаты всех тригональных пустот в элементарной ячейке ГПУ, учитывая **правильные** координаты шаров

*PS – задача трудоемкая, но не сдавшие задание через неделю лишаются права рассчитывать на хорошее отношение (например, на экзамен автомат)*

# Кристаллическая структура Mg

пр.гр.  $P 6_3/m t c$        $a = 3.2 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.2 \text{ \AA}$



Симметрия позиции	$\bar{6} m 2$
Величина симметрии	12
Число степеней свободы	0
Кратность	24:12=2
Координаты	1/3 2/3 3/4 2/3 1/3 1/4

Be, Zn, Cd,  $\beta$ -Ce, Tl, Ti, Zr, Hf,  $\beta$ -Cr,  $\beta$ -Co, Ru, Os и др.

Структуры, построенные на основе  
гексагональной плотнейшей упаковки

$P 6_3/m t c$

Магний Mg

Никелин NiAs

$P 6_3 t c$

Вюрцит ZnS

$P \bar{3} t$

CdI<sub>2</sub>

Брусит Mg(OH)<sub>2</sub>

Пирохроит Mn(OH)<sub>2</sub>

$P 6_3/m t c$

Лонсдейлит C

Борнитрид BN

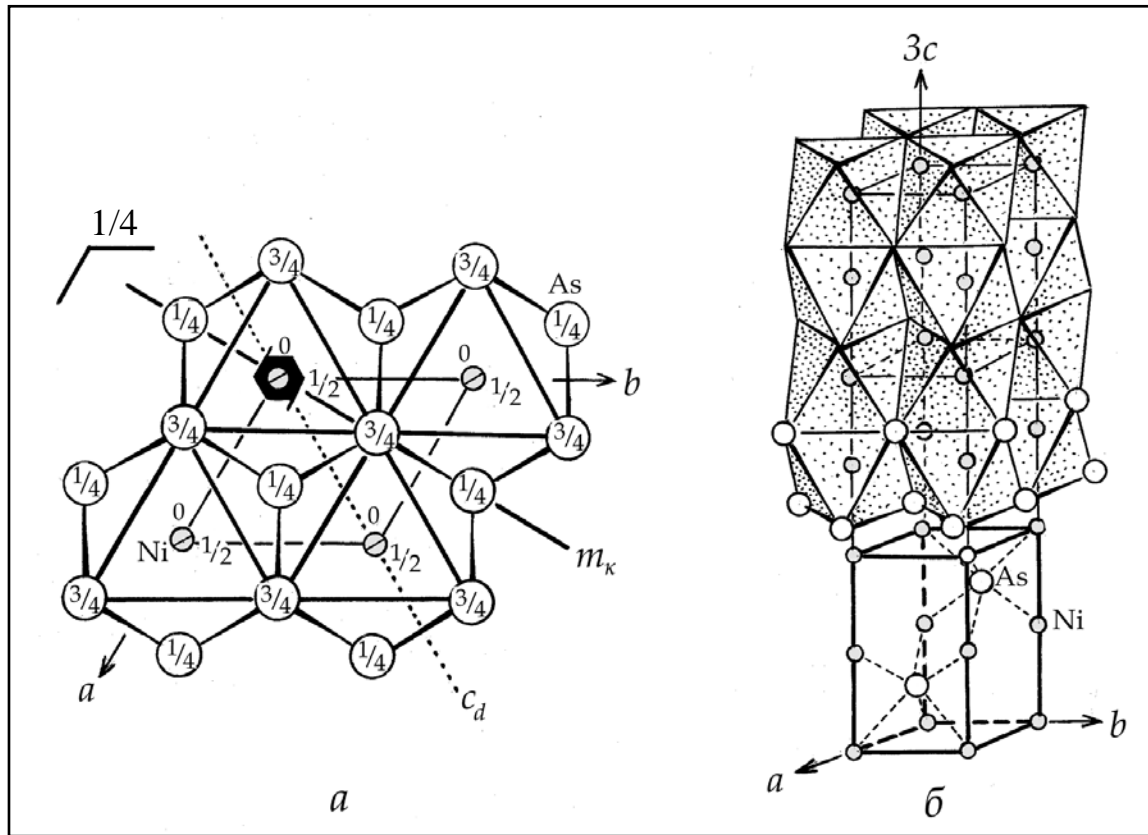
$\alpha$ -графит C

$R \bar{3} t$

$\beta$ -графит C

# Кристаллическая структура никелина NiAs

пр.гр.  $P \bar{6}3/m \bar{2} c$        $a = 3.619 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.034 \text{ \AA}$



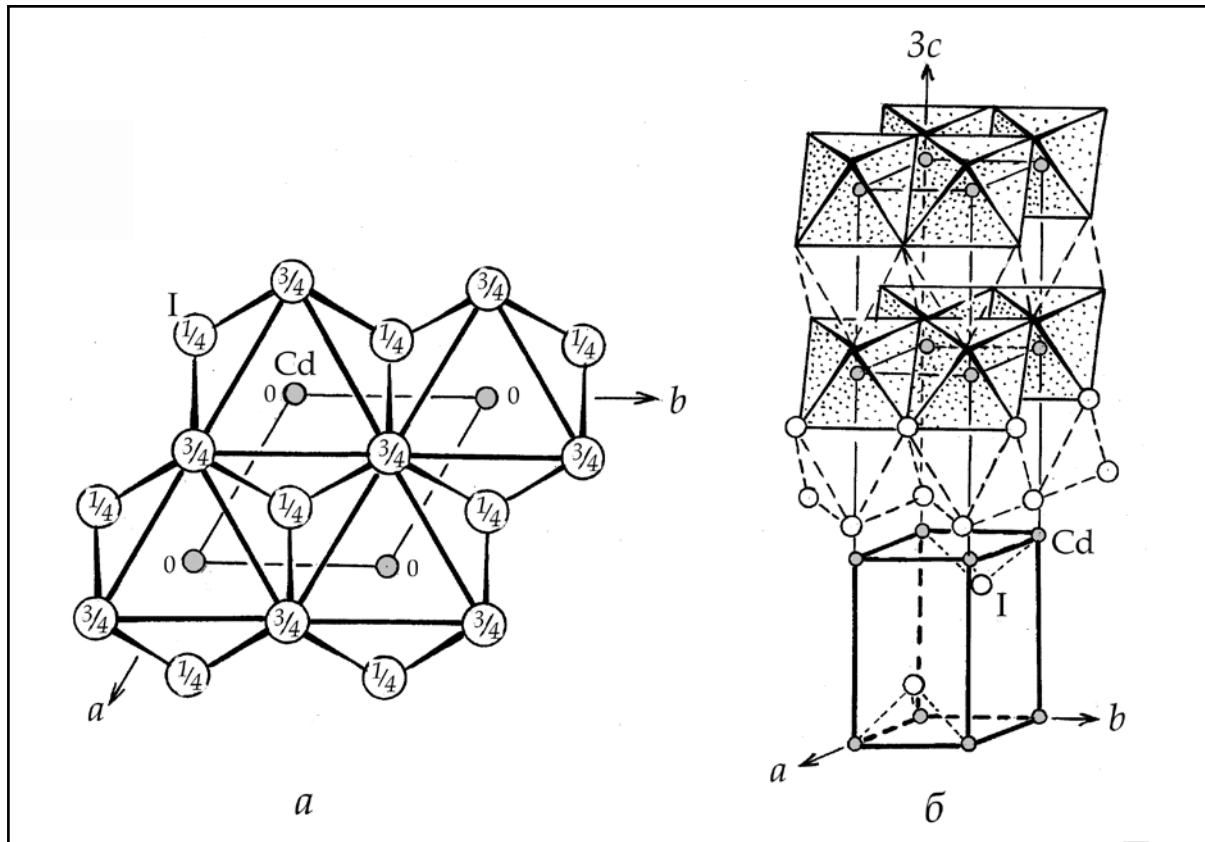
Позиция Ni  
 $\bar{3} m$   
 $(0 0 0, 0 0 1/2)$

Позиция As  
 $\bar{6} m 2$   
 $1/3 \ 2/3 \ 3/4,$   
 $2/3 \ 1/3 \ 1/4$

Ионы As образуют гексагональную плотнейшую упаковку  
 Ионы Ni занимают центры всех октаэдрических пустот

# Кристаллическая структура двухслойной модификации $\text{CdI}_2$

пр.гр.  $R \bar{3}m 1$       $a = 4.24 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.84 \text{ \AA}$

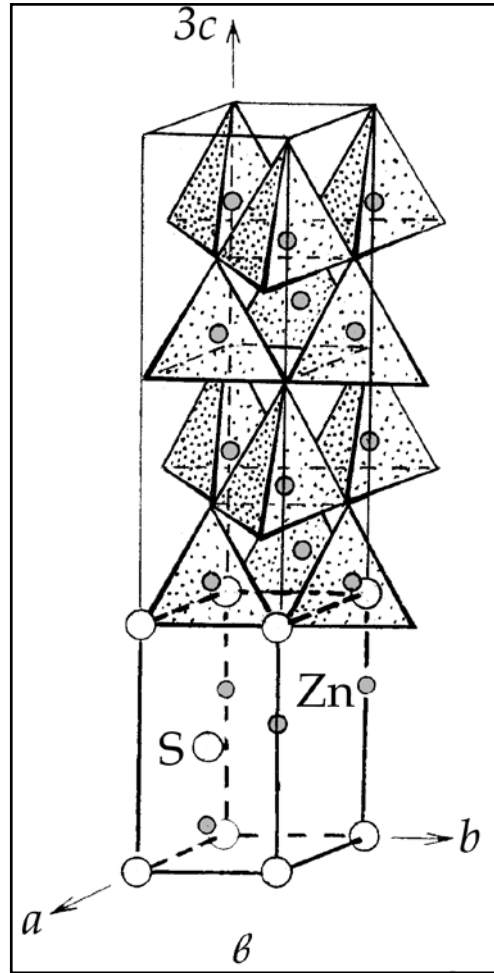
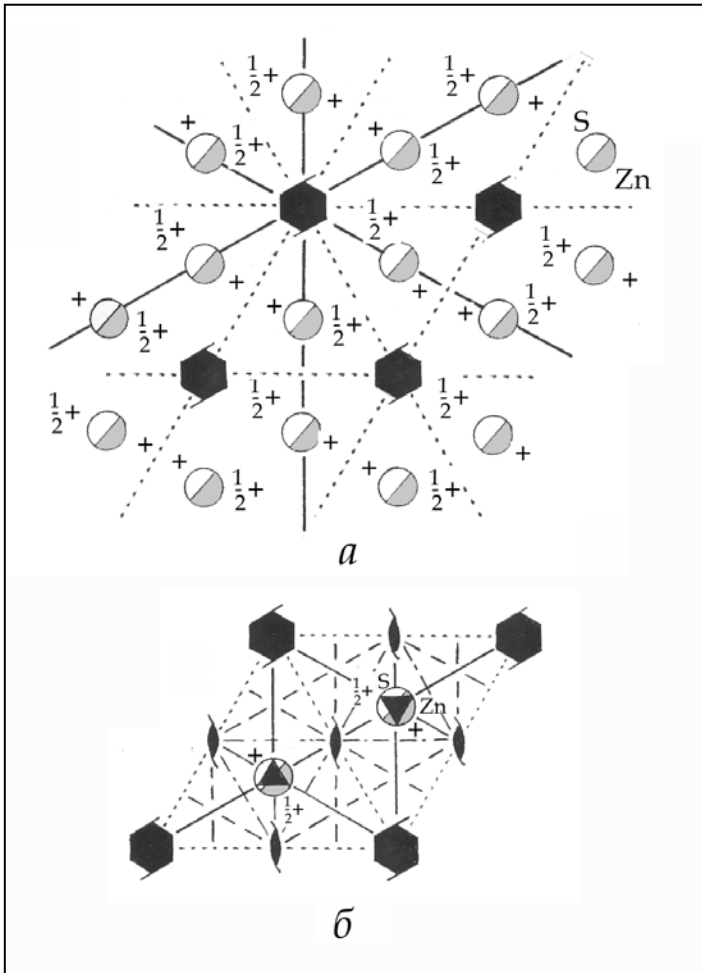


Позиция Cd  
 $\bar{3}m$   
 $(000)$

Позиция I  
 $3m$   
 $2/3 \ 1/3 \ z,$   
 $1/3 \ 2/3 \ -z$   
 $z \sim 0.25$

Ионы  $\text{I}^-$  образуют двухслойную плотнейшую упаковку,  
 Ионы  $\text{Cd}^{2+}$  занимают половину октаэдрических пустот послойно.

# Кристаллическая структура вюрцита ZnS



пр.гр. ***P 63 m c***

$a = 3.81 \text{ \AA}$ ,

$c = 6.23 \text{ \AA}$

Позиция S

***3m***

$1/3 \ 2/3 \ z,$

$2/3 \ 1/3 \ (1/2+z)$

Позиция Zn

***3m***

$1/3 \ 2/3 \ z,$

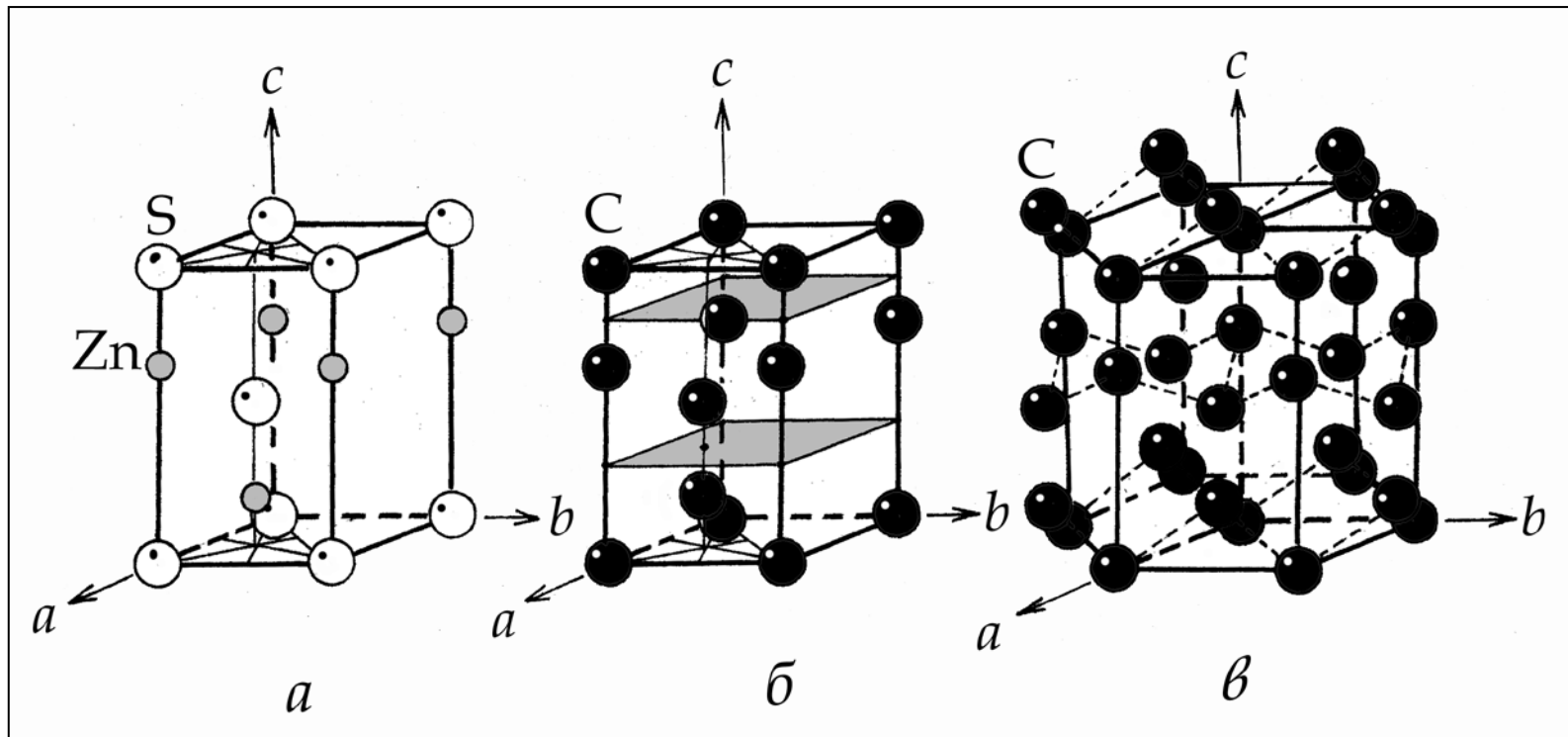
$2/3 \ 1/3 \ (1/2+z)$

Ионы S создают двухслойную плотнейшую упаковку, ионы Zn заполняют половину тетраэдрических пустот одной ориентации.

$$\Delta z = z_{\text{S}} - z_{\text{Zn}} \approx 0.375 \ (3/8)$$

# Кристаллическая структура лонсдейлита С

пр.гр.  $P 63/m m c$        $a = 2.51 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.12 \text{ \AA}$



Позиция атомов С

$3m$

$1/3 \ 2/3 \ z,$

$1/3 \ 2/3 \ 1/2 -z,$

$2/3 \ 1/3 \ -z,$

$2/3 \ 1/3 \ 1/2+z$

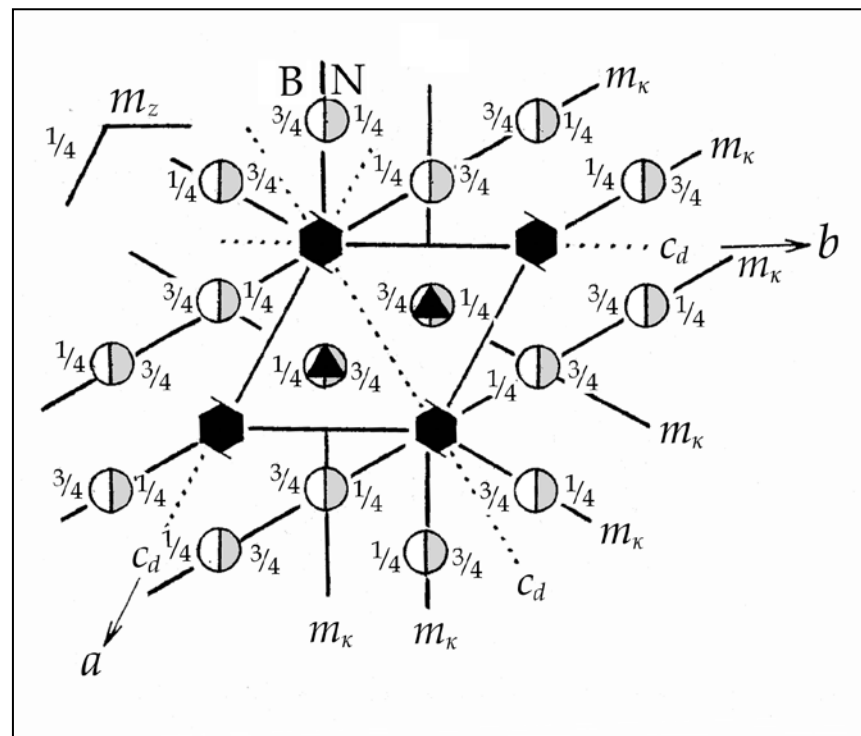
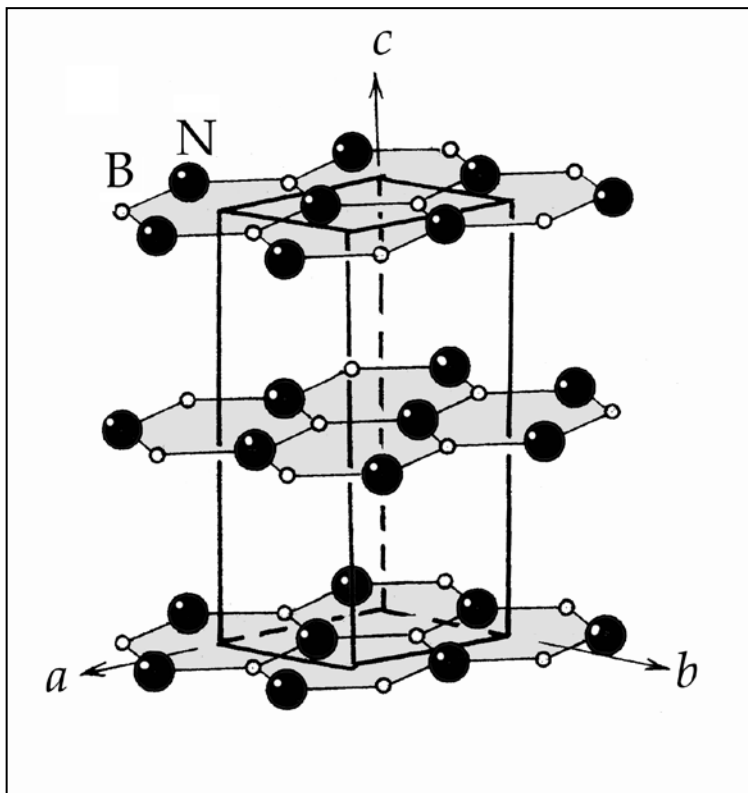
Структура лонсдейлита –  
геометрический аналог структуры  
вюрцита, где атомы С  
занимают положения атомов Zn и S

**ГПУ нет!!!! Возможно только  
геометрическое описание на ее основе!**

# Кристаллическая структура борнитрида BN

пр.гр.  $P 6_3/m m c$

$a = 2.5\text{\AA}$ ,  $c = 6.7\text{\AA}$



Атомы N и B занимают две правильные системы точек  $\bar{6} m 2$

**N**  $1/3 \ 2/3 \ 1/4, \ 2/3 \ 1/3 \ 3/4$

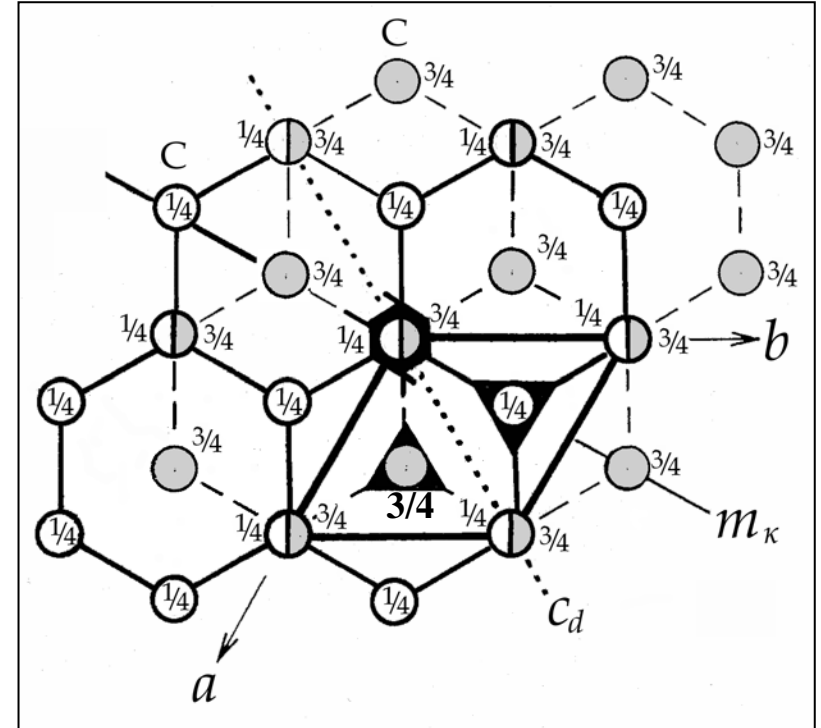
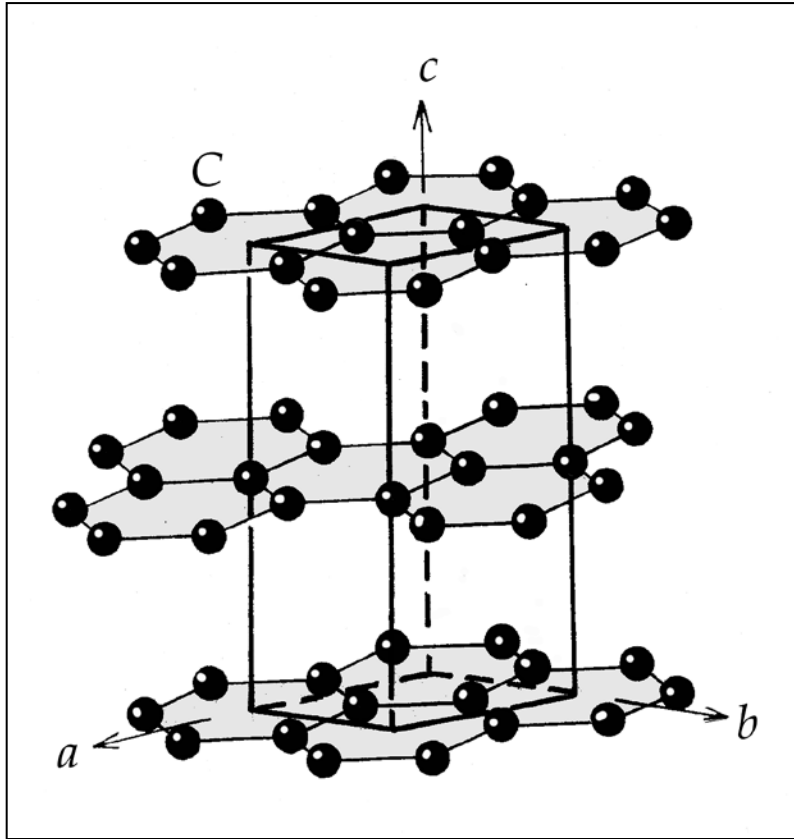
**B**  $1/3 \ 2/3 \ 3/4, \ 2/3 \ 1/3 \ 1/4$

ГПУ нет!!!! Возможно только геометрическое описание на ее основе!

# Кристаллическая структура $\alpha$ -графита С

пр.гр.  $P 63/m t c$

$a = 2.46\text{\AA}$ ,  $c = 6.71\text{\AA}$



Атомы С занимают две правильные системы точек с симметрией  $\bar{6} m 2$

$C(I) \ 1/3 \ 2/3 \ 3/4, \ 2/3 \ 1/3 \ 1/4$

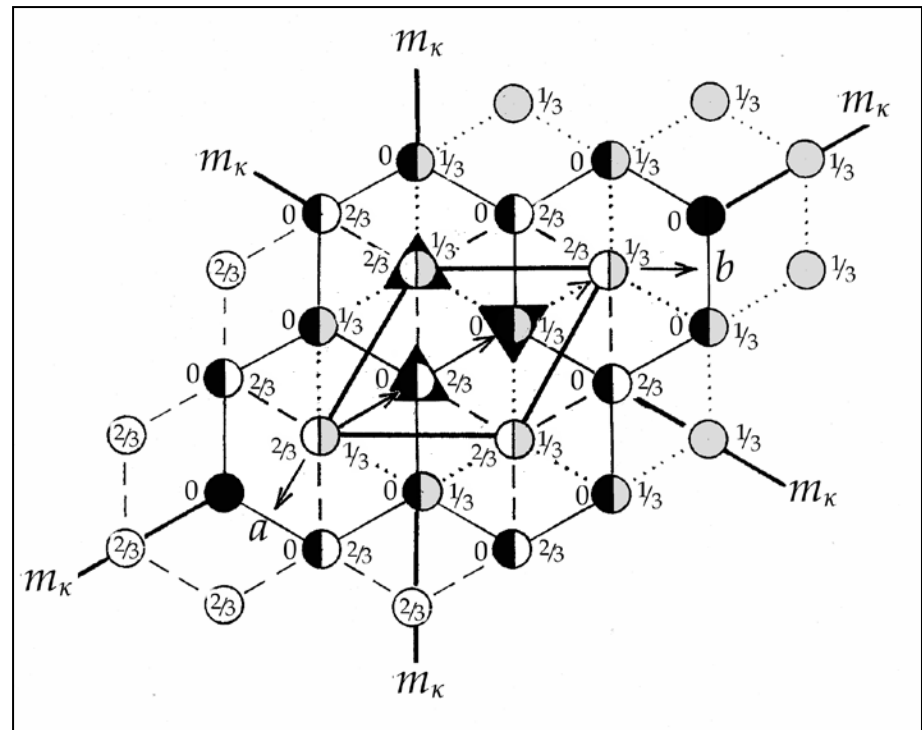
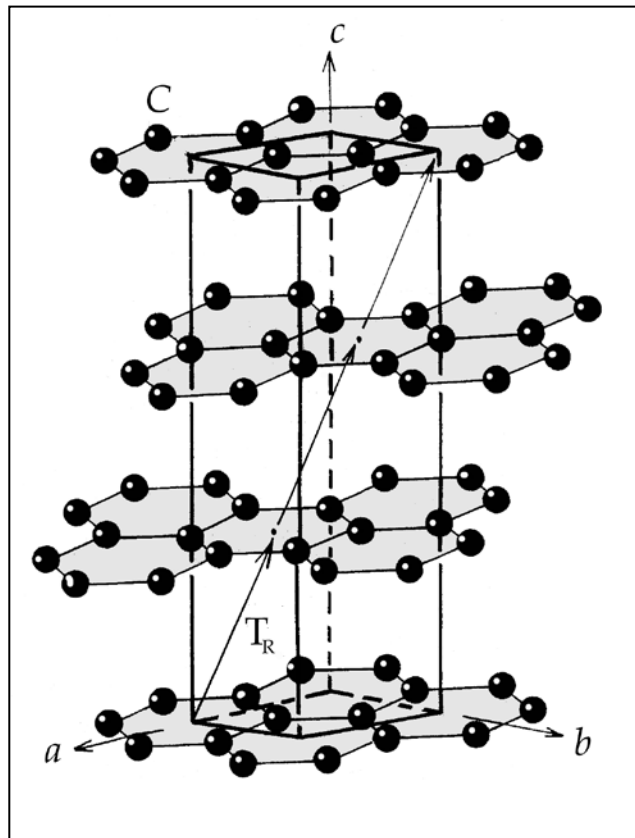
$C(II) \ 0 \ 0 \ 1/4, \ 0 \ 0 \ 3/4$

ГПУ нет!!!! Возможно только  
геометрическое описание на ее основе!

# Кристаллическая структура $\beta$ -графита С

пр.гр.  $R\bar{3}m$

$a = 2.45\text{\AA}$ ,  $c = 10.04\text{\AA}$



Атомы С занимают одну правильную систему точек

$$3m \quad 00z, 00-z$$

$$+ \quad 1/3 \quad 2/3 \quad 2/3, \quad 2/3 \quad 1/3 \quad 1/3$$

**КПУ нет!!!!**  
**Возможно**  
**ТОЛЬКО**  
**геометрическое описание**  
**на ее основе!**