

# ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

## Лекция 3.

### Описание кристаллических структур (продолжение)

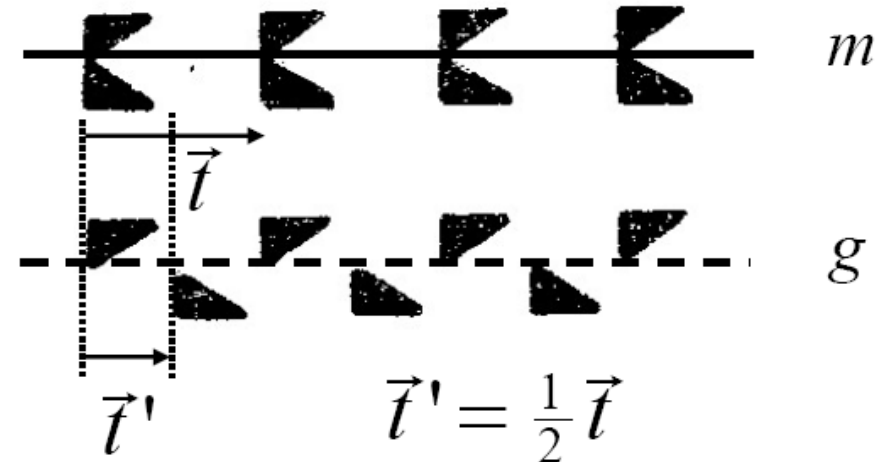
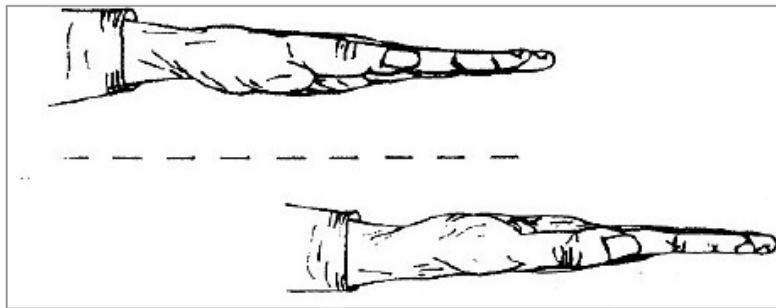
Сочетание трансляции с плоскостями и осями симметрии дает новые виды симметрии – плоскости скользящего отражения и винтовые оси симметрии

Операции симметрии, которые не оставляют неподвижными ни одной точки пространства, называют *открытыми операциями симметрии*.

**Открытые операции симметрии:**  
**трансляция,**  
**скользящее отражение,**  
**винтовой поворот**

# Плоскости скользящего отражения

*Скользящее отражение* – это операция симметрии, включающая зеркальное отражение в плоскости с одновременной трансляцией в направлении, параллельном данной плоскости.



$\vec{t}'$  - вектор частичной трансляции.

Тип плоскости

Вектор частичной трансляции

*a*

$$\frac{1}{2}\vec{a}$$

*b*

$$\frac{1}{2}\vec{b}$$

*c*

$$\frac{1}{2}\vec{c}$$

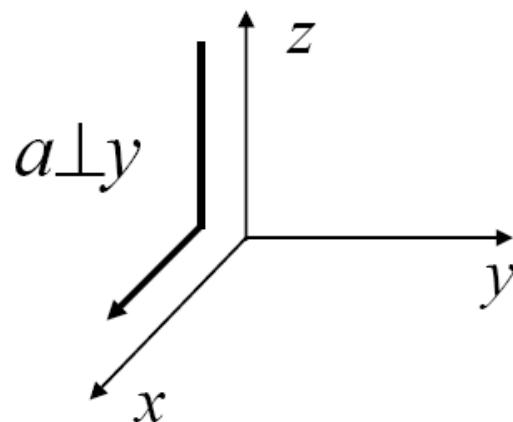
*n*

$$\frac{1}{2}(\vec{b} + \vec{c}) \text{ или } \frac{1}{2}(\vec{a} + \vec{b}) \text{ или } \frac{1}{2}(\vec{c} + \vec{a})$$

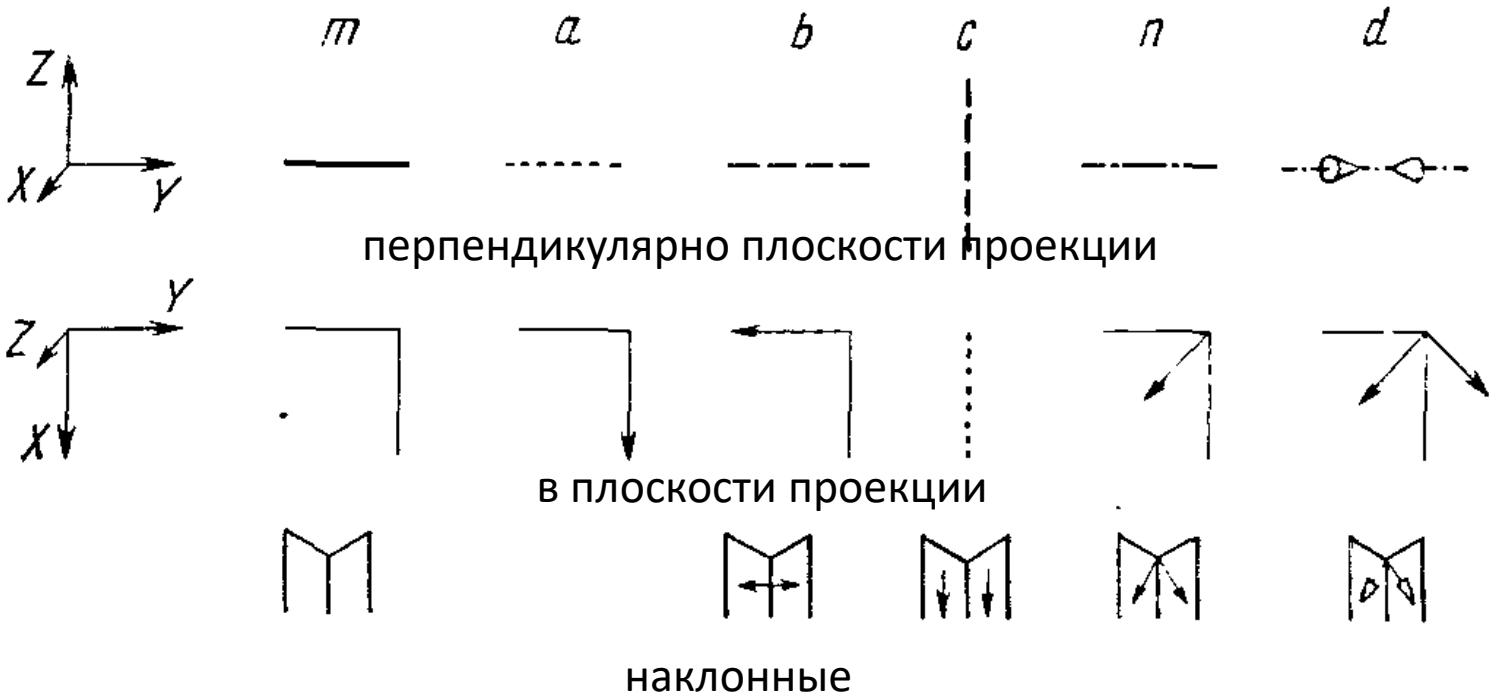
*d*

(алмазные)

$$\frac{1}{4}(\vec{b} + \vec{c}) \text{ или } \frac{1}{4}(\vec{a} + \vec{b}) \text{ или } \frac{1}{4}(\vec{c} + \vec{a})$$

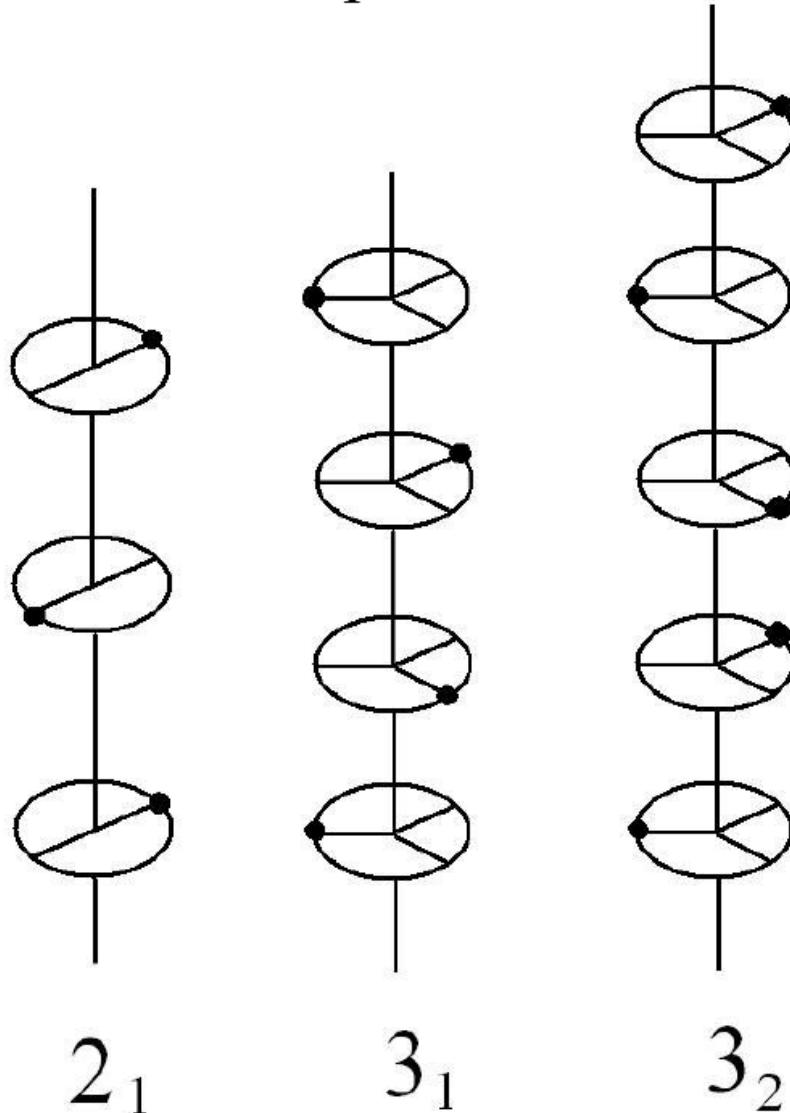


# Изображение плоскостей симметрии



# Винтовые оси симметрии

*Винтовой поворот* – это операция симметрии, включающая поворот вокруг оси с одновременным сдвигом вдоль той же оси.

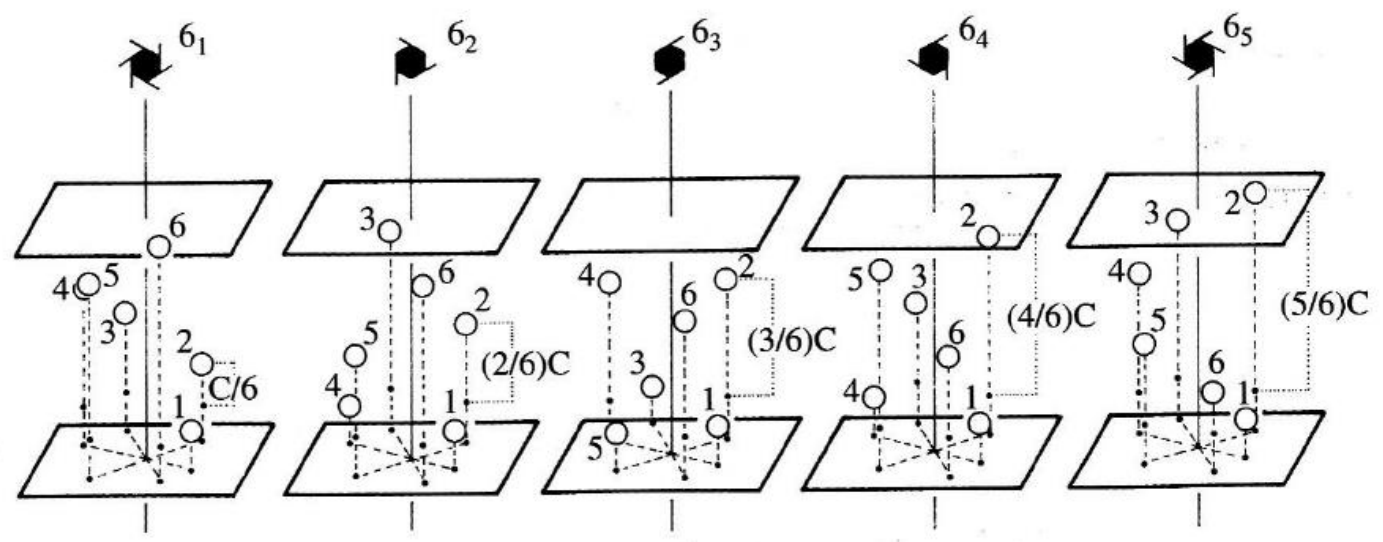
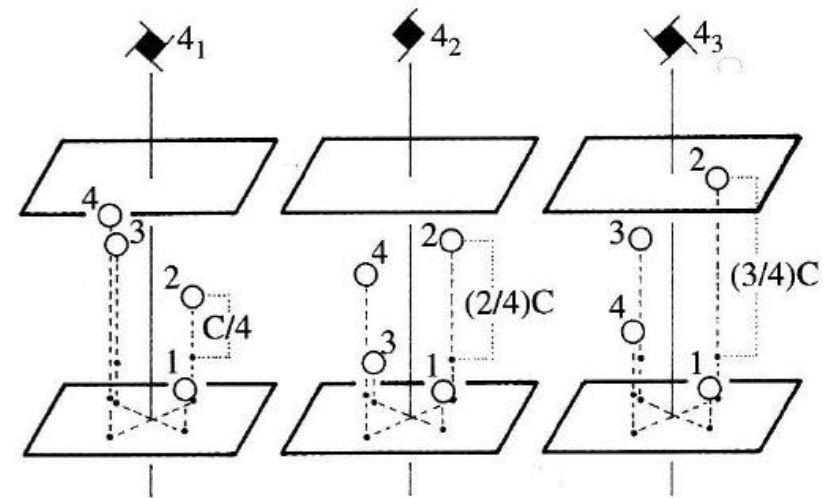
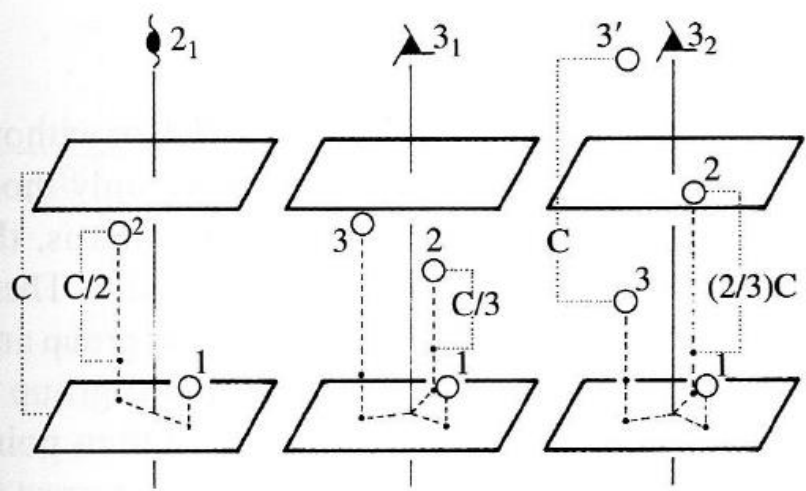


$$n = \frac{360}{\alpha}$$

порядок оси

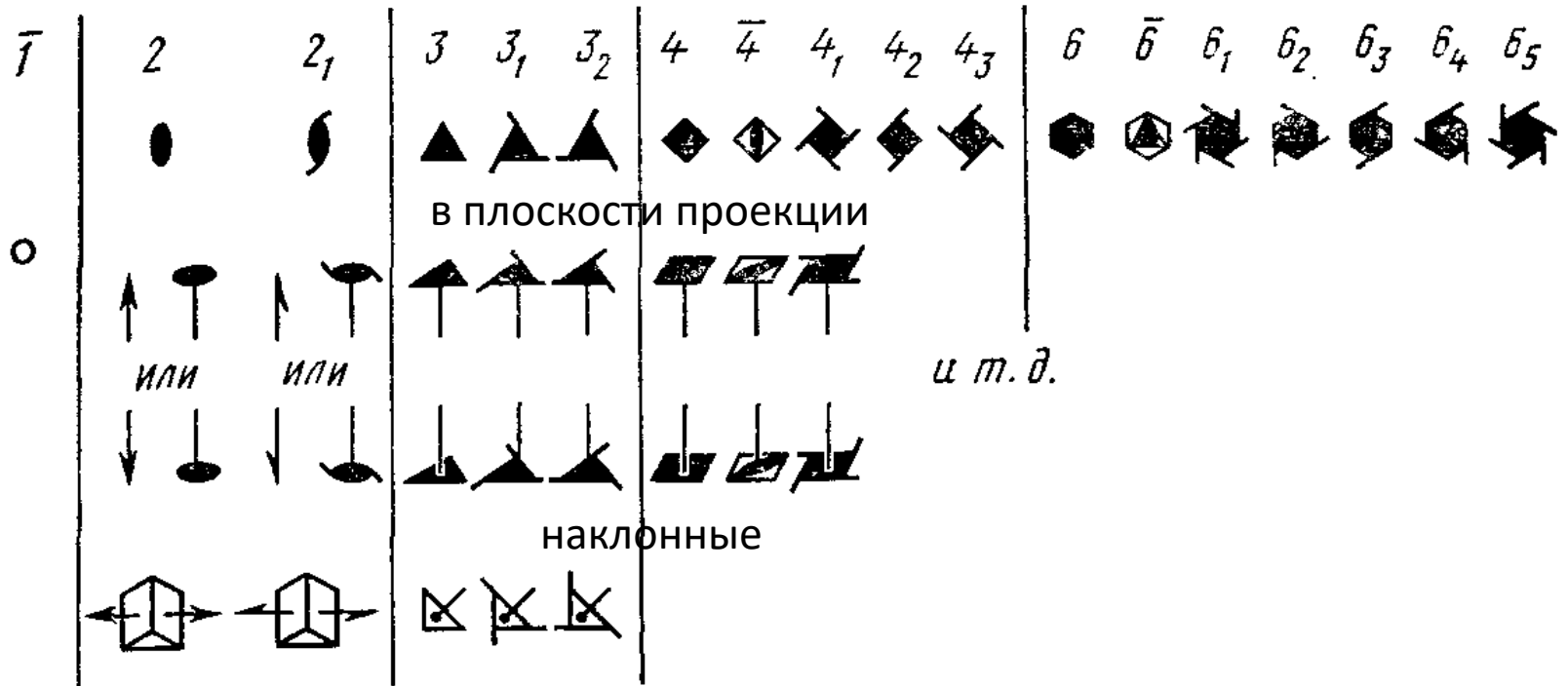
$$\frac{m}{n} t$$

Вектор трансляции



# Изображение осей симметрии

перпендикулярно плоскости проекции





## Матричное представление

$$x, y, z, \rightarrow x', y', z'$$

$$x' = r_{11}x + r_{12}y + r_{13}z + t_1;$$

$$y' = r_{21}x + r_{22}y + r_{23}z + t_2;$$

$$z' = r_{31}x + r_{32}y + r_{33}z + t_3$$

$$\vec{r}' = R\vec{r} + \vec{t}$$

$$\det R = \pm 1$$

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} t_1 \\ t_2 \\ t_3 \end{pmatrix}$$

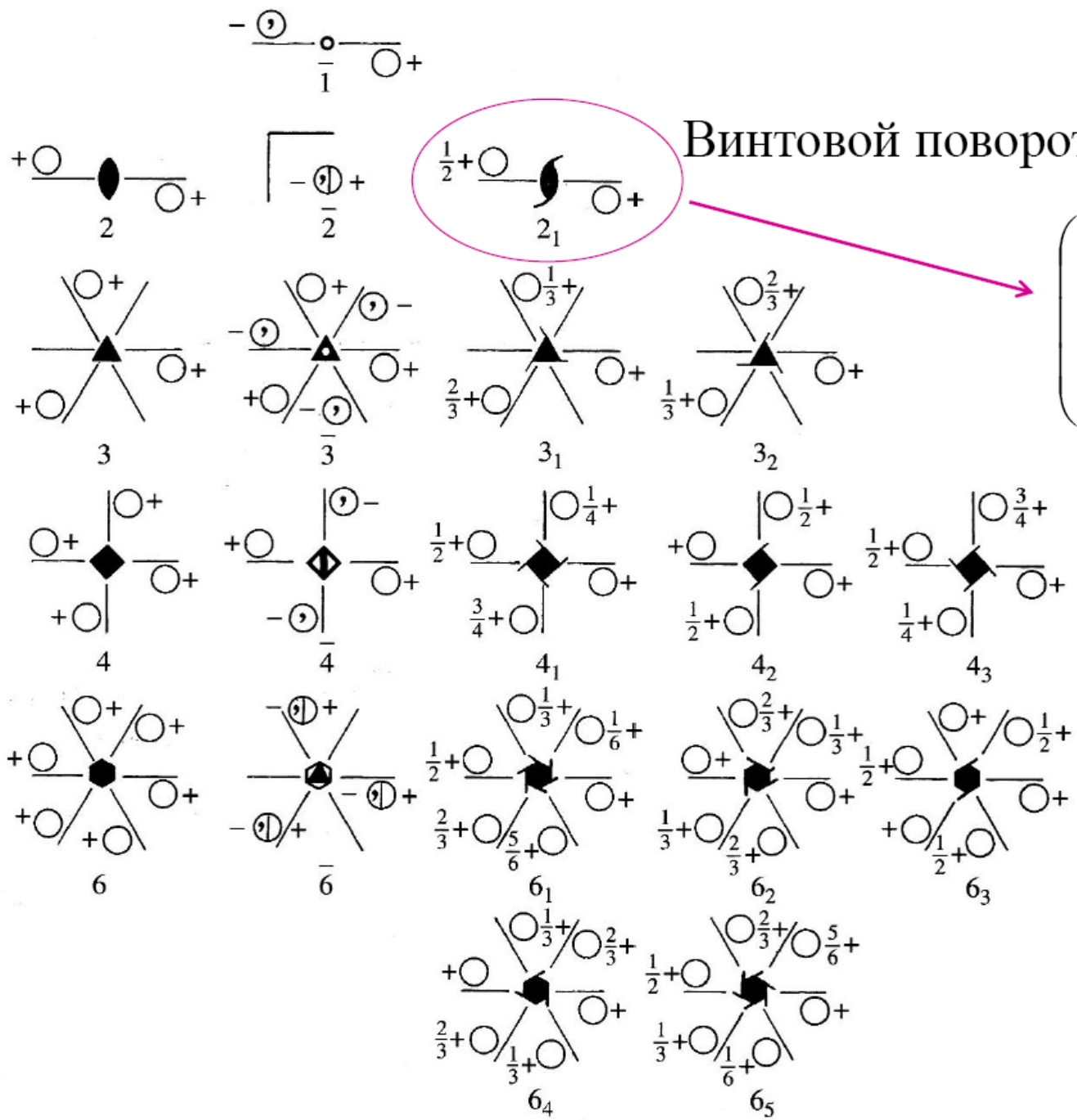
Операции симметрии 1-го рода:  $\det R = 1$

Операции симметрии 2-го рода:  $\det R = -1$

Геометрическое построение  $\leftrightarrow$  матричный вид операций  
изоморфны

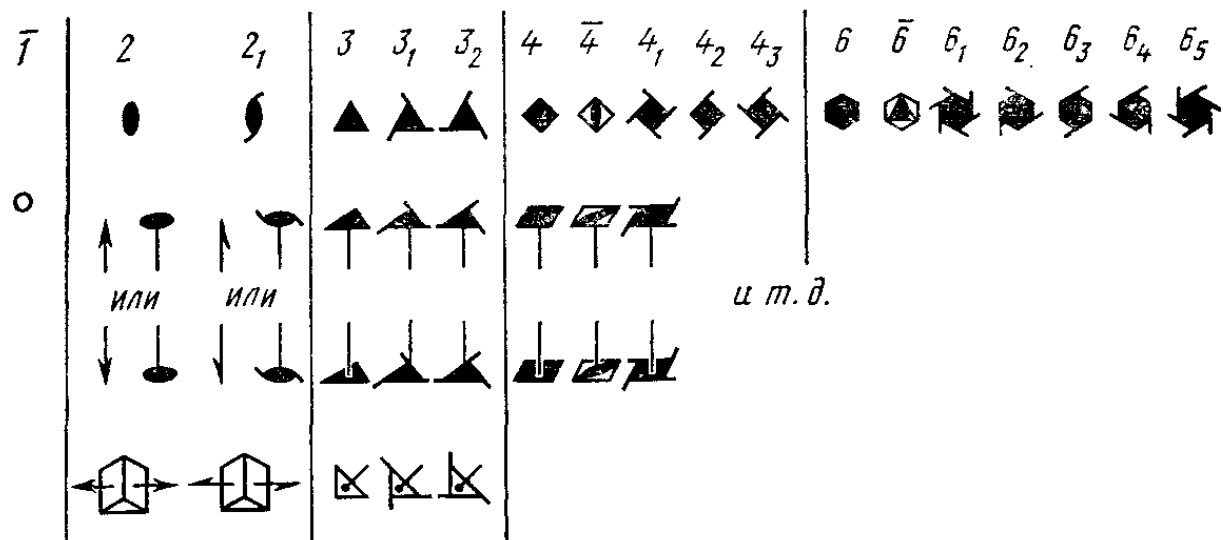
$$\vec{r}' = R\vec{r} + \vec{t}$$

Винтовой поворот  $2_1$  вдоль оси z

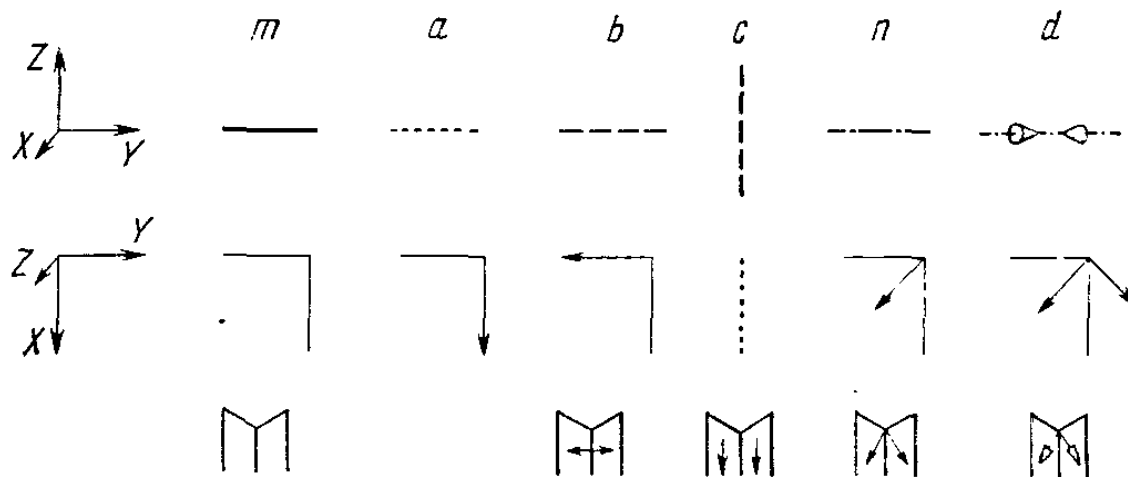


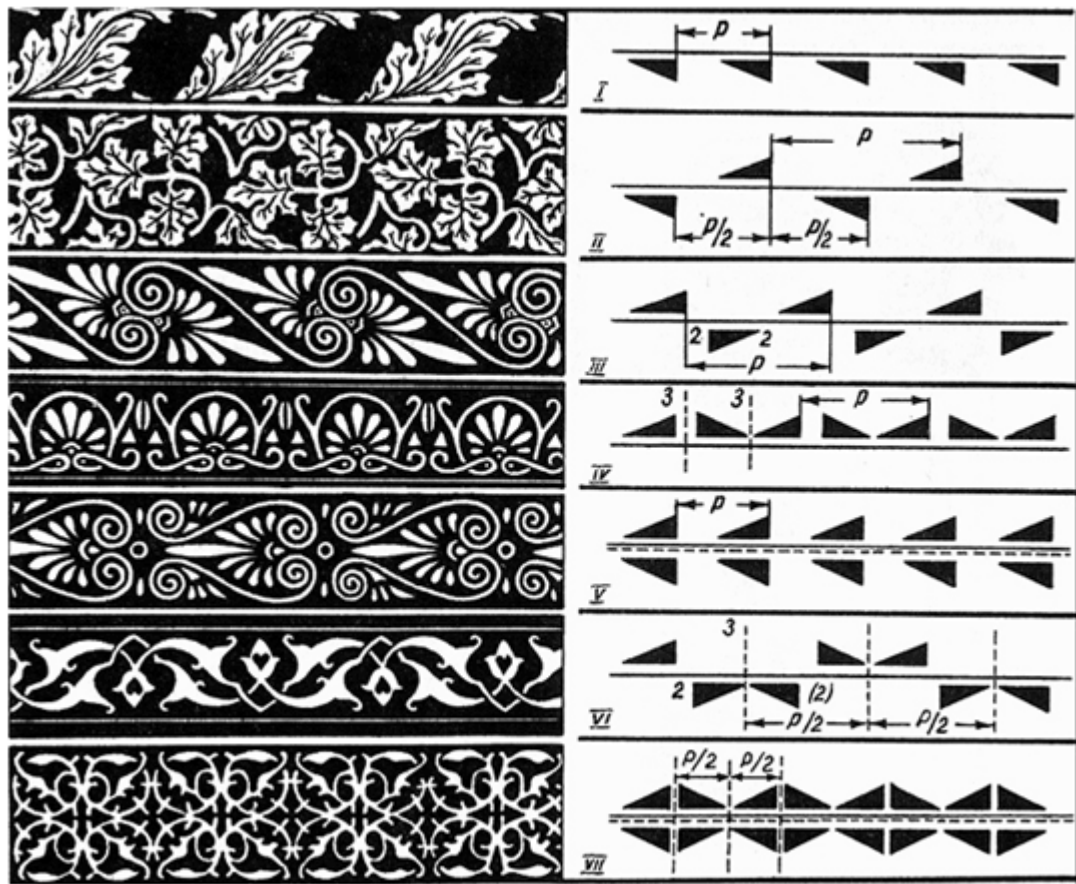
$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \vec{r} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{pmatrix}$$

# Изображение осей симметрии



# Изображение плоскостей симметрии

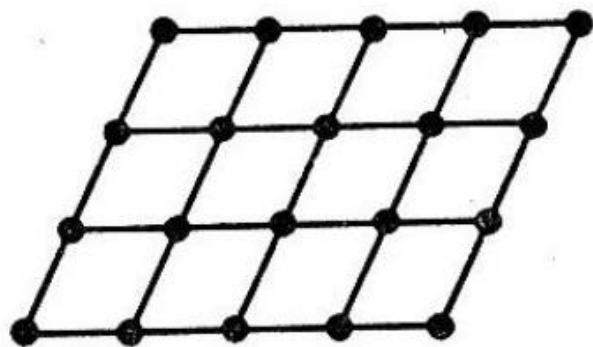




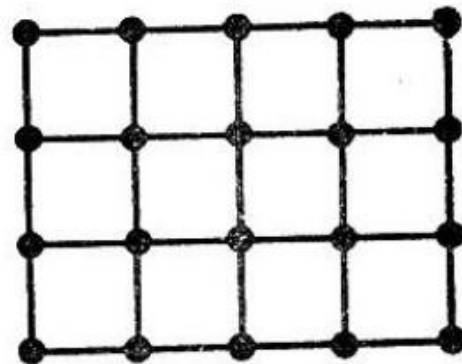
# Решетки Бравэ

- Можно выделить 5 различных двумерных групп трансляций и 14 различных трехмерных групп трансляций (различных – по порождаемой элементарными трансляциями дополнительной симметрии);
- Сочетание трансляций порождает новые закрытые операции симметрии (инверсия, повороты вокруг осей 2, 4, 3, 6, зеркальное отражение), а также новые открытые операции симметрии (скользящее отражение, винтовой поворот);

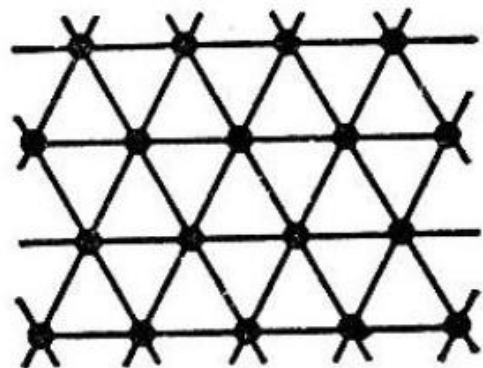
# Двумерные решетки Бравэ



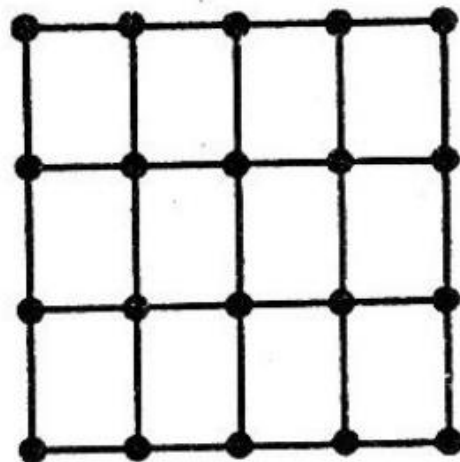
1 Косоугольная



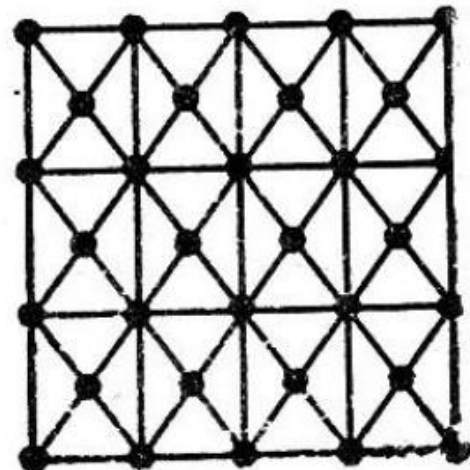
2 Квадратная



3 Гексагональная



4 Прямоугольная

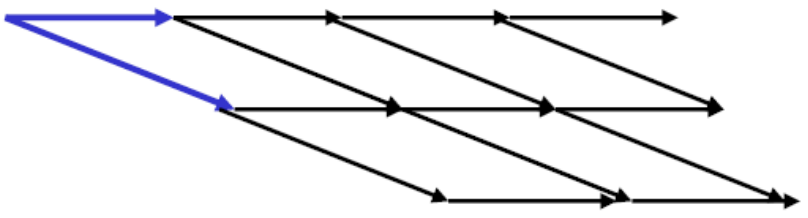


5 Прямоугольная  
центрированная

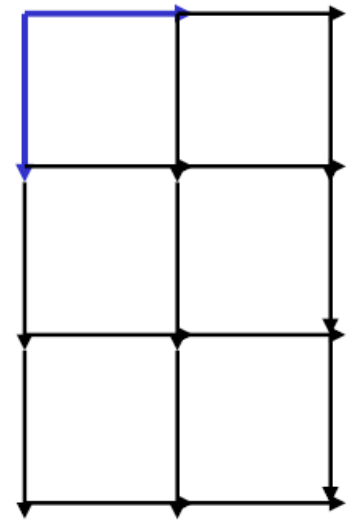


$$\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b}$$

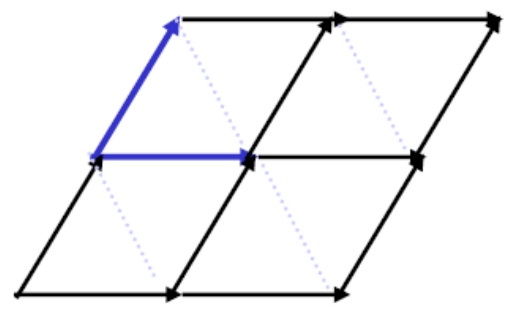
1  $t_1 \neq t_2$ , угол между  $t_1$  и  $t_2$  любой, но не 90 или 60 град



2  $t_1 = t_2$ , угол 90 град

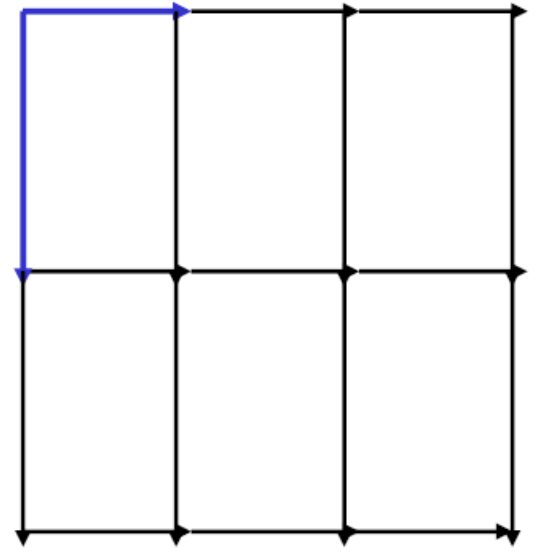


3



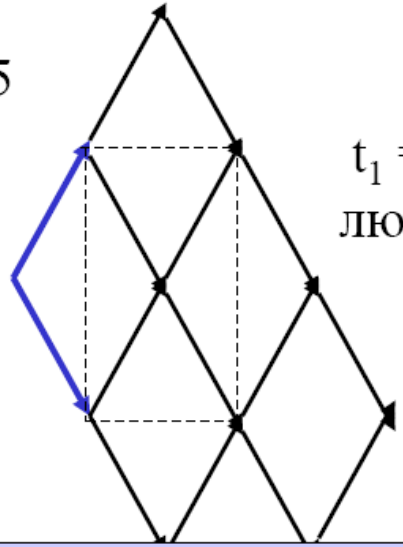
$t_1 = t_2$ , угол 60 град

4



$t_1 \neq t_2$ , угол между  $t_1$  и  $t_2$  90 град

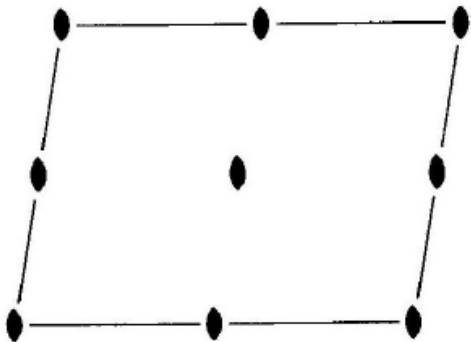
5



$t_1 = t_2$ , угол между  $t_1$  и  $t_2$  любой, но не 90 или 60 град

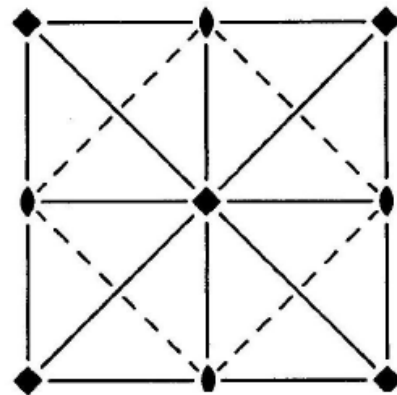
Определенные соотношения между длинами и направлениями векторов элементарных трансляций порождают дополнительную симметрию решетки!

1.



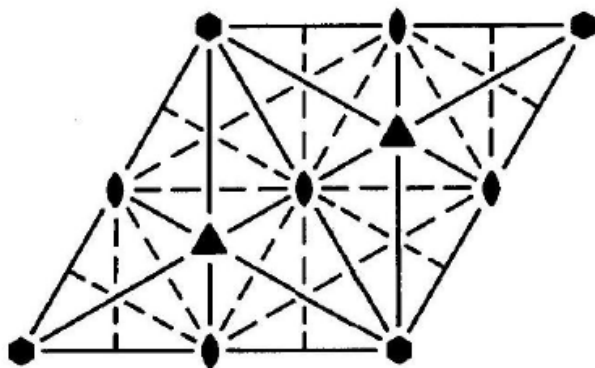
Косоугольная

2.



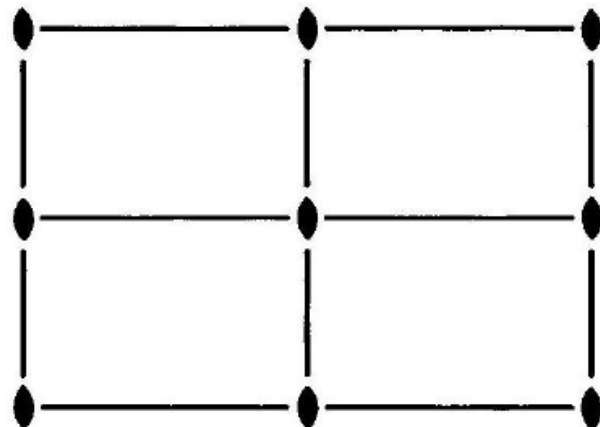
Квадратная

3.



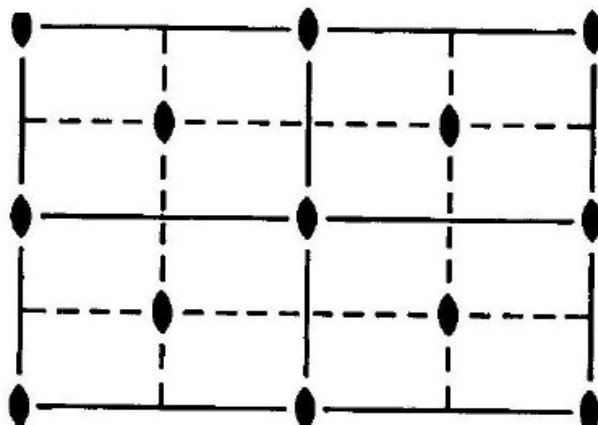
Гексагональная

4.



Прямоугольная

5.

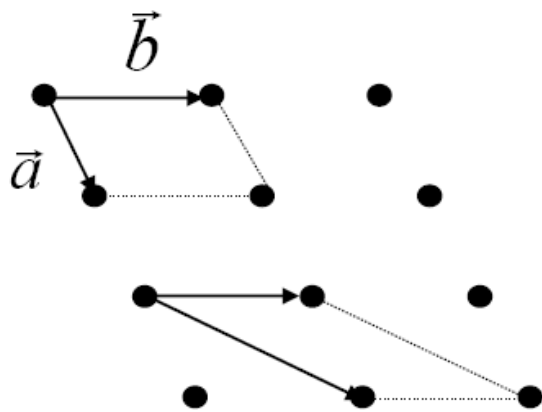


Прямоугольная  
центрированная

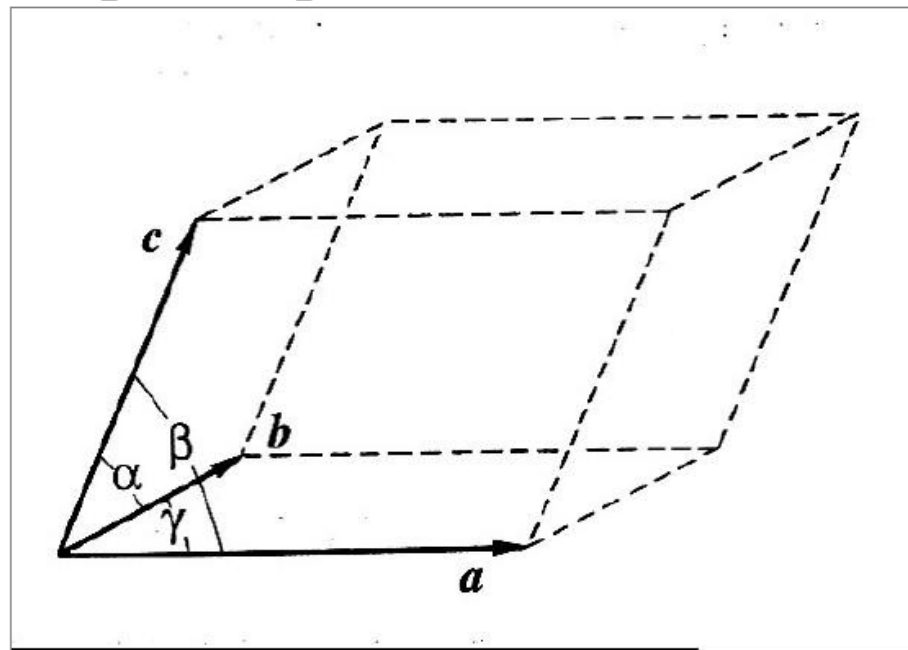


*Элементарной ячейкой* называют параллелепипед, построенный на векторах элементарных трансляций решетки Бравэ данной структуры.

*Кристаллографическая система координат.* Базируется на векторах элементарных трансляции. За единицы измерения выбирают длины векторов элементарных трансляций.



$$\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b}$$

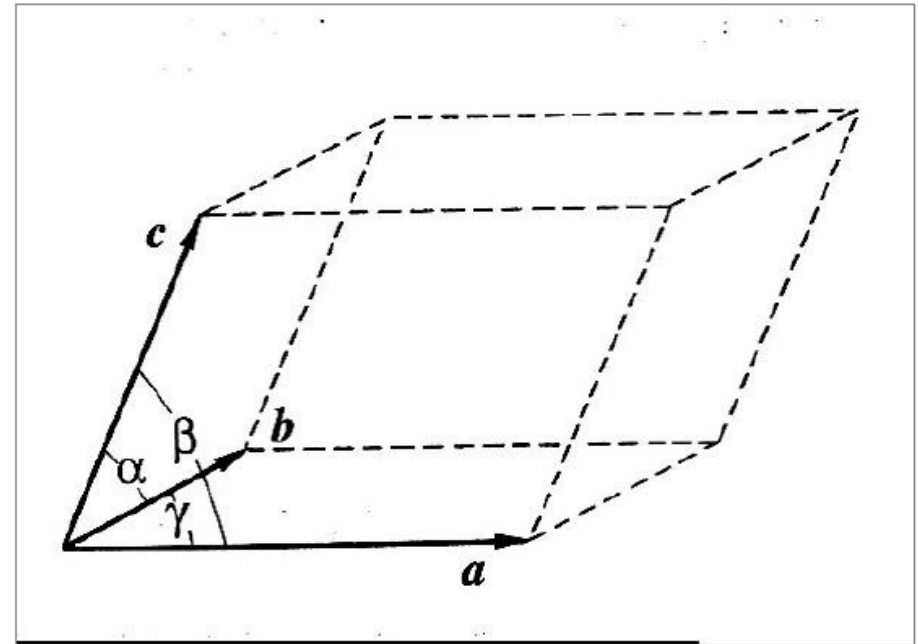
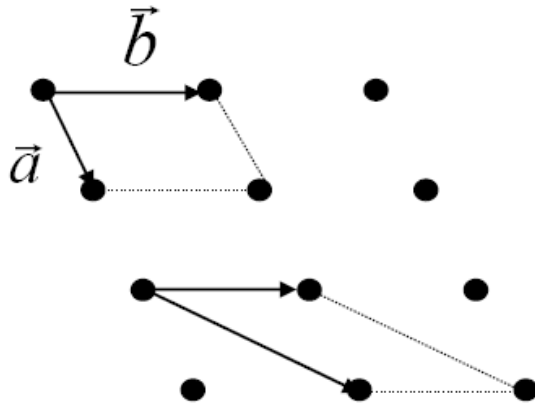


$$\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad u, v, w \in Z$$

Шесть величин  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  называют параметрами решётки.

*Элементарной ячейкой* называют параллелепипед, построенный на векторах элементарных трансляций решетки Бравэ данной структуры.

Элементарная ячейка минимально возможного объема называется *примитивной*. Она содержит один узел решетки Бравэ.

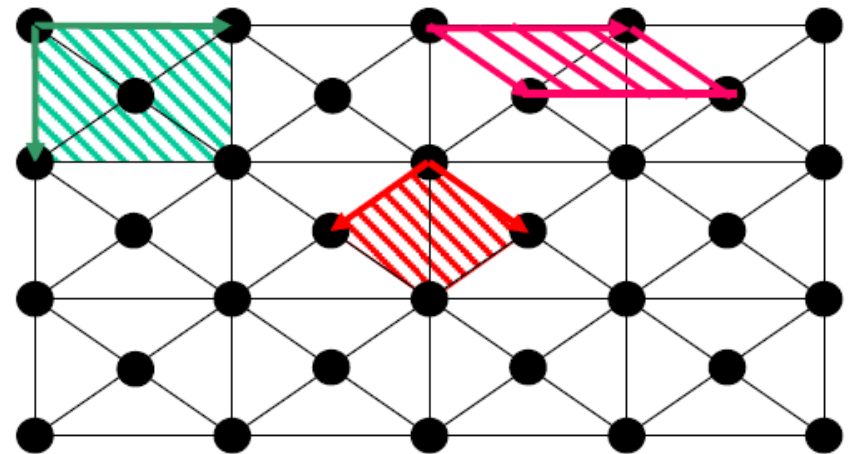
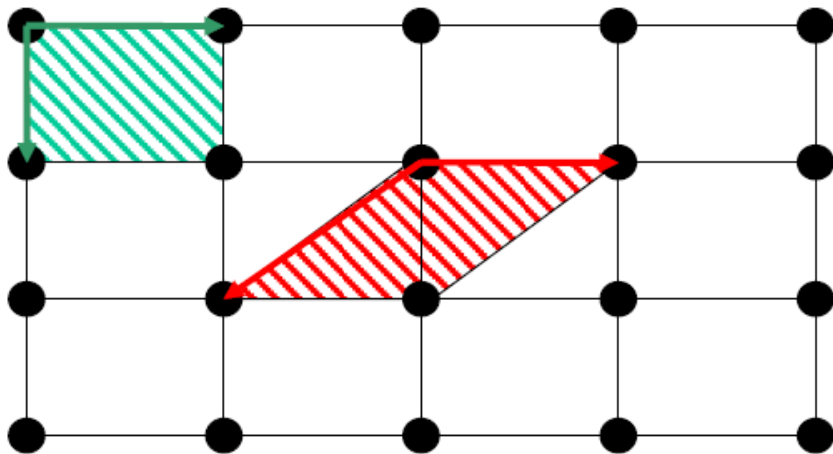


$$\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad u, v, w \in \mathbb{Z}$$

Вариантов выбора примитивной элементарной ячейки бесконечно много. Все они имеют одинаковый объем.

## *Критерии выбора элементарной ячейки*

- Симметрия элементарной ячейки должна соответствовать симметрии решетки в целом.
- Элементарная ячейка должна иметь минимальный объем.
- Элементарная ячейка должна иметь максимальное количество прямых углов.



*Условной элементарной ячейкой* называется непримитивная элементарная ячейка, сохраняющая точечную симметрию решетки Бравэ.

При задании условной элементарной ячейки необходимо указать **тип центрировки**

Тип ячейки	Символ	Основные трансляции	Число узлов в ячейке
------------	--------	---------------------	----------------------

Примитивная

$P$

$\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$

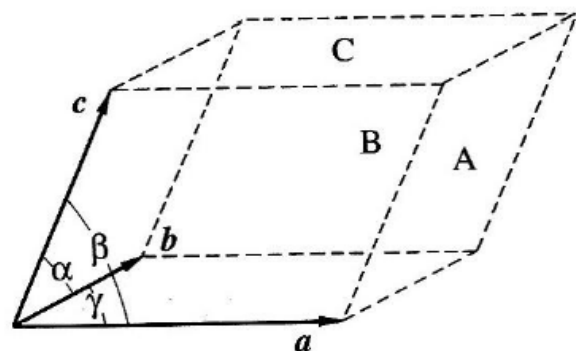
**1**

Базоцентрированная

$A$

$a, b, c, \frac{b+c}{2}$

**2**



$B$

$a, b, c, \frac{a+c}{2}$

**2**

$C$

$a, b, c, \frac{a+b}{2}$

**2**

Объемноцентрированная

$I$

$a, b, c, \frac{a+b+c}{2}$

**2**

Гранецентрированная

$F$

$a, b, c, \frac{b+c}{2}, \frac{c+a}{2}, \frac{a+b}{2}$

**4**

Символ	Основные трансляции	Координаты узлов в ячейке	Число узлов в ячейке
$P$	$a, b, c$	000	1
$A$	$a, b, c, \frac{b+c}{2}$	000; $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	2
$B$	$a, b, c, \frac{a+c}{2}$	000; $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$	2
$C$	$a, b, c, \frac{a+b}{2}$	000; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$	2
$I$	$a, b, c, \frac{a+b+c}{2}$	000; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	2
$F$	$a, b, c,$ $\frac{b+c}{2}, \frac{c+a}{2}, \frac{a+b}{2}$	000; $0\frac{1}{2}\frac{1}{2};$ $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}; \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$	4

***Категории*** – наиболее крупное объединение точечных групп симметрии по старшим элементам симметрии. Различают **высшую** (четыре оси третьего порядка), **среднюю** (одна ось третьего, четвертого или шестого порядка) и **низшую** (элементы симметрии не выше второго порядка) категории. Категории подразделяются на кристаллические системы или сингонии: кубическую (высшая категория), тригональную, тетрагональную и гексагональную (средняя категория), ромбическую, моноклинную и триклинную (низшая категория).

***Кристаллическая система (сингония)*** – кристаллографический тип структуры, который характеризуется определенным набором закрытых элементов симметрии (поворотных и инверсионных осей) и формой ячейки Бравэ.

## *Кристаллические системы (сингонии)*

Кристаллическая система	Оси симметрии ТГС
триклинная	Ось 1-го порядка (1 или -1)
моноклинная	Одна ось 2-го порядка, или плоскость $\sigma$ , или одновременно ось 2 и перпендикулярная ей плоскость $\sigma$ .
ромбическая	Три оси 2-го порядка, или, как минимум, две плоскости $\sigma$ расположенные под углом $90^\circ$ друг к другу.
тетрагональная	Одна ось четвертого порядка (4 или -4)
триклинная	Одна ось третьего порядка (3 или -3)
гексагональная	Одна ось шестого порядка (6 или -6)
кубическая	Четыре оси 3-го порядка (3 или -3) параллельные телесным диагоналям куба

**Стандартный выбор координатных осей  
зависит от кристаллической системы:**

Крист. система	X	Y	Z
триклинная	любой	любой	любой
моноклинная		2 или $\perp$ m	
ромбическая	2 или $\perp$ m	2 или $\perp$ m	2 или $\perp$ m
тригональная	под 120 град к Y $\perp$ 3 или по ребрам ромбоэдра	под 120 град к X $\perp$ 3 или по ребрам ромбоэдра	3 или по ребрам ромбоэдра
тетрагональная	по вершинам квадрата $\perp$ 4	по вершинам квадрата $\perp$ 4	4
гексагональная	под 120 град к Y $\perp$ 6	под 120 град к X $\perp$ 6	6
кубическая	по ребрам куба, в к- ром 3 – телесная диагональ, 4 – $\perp$ грани	по ребрам куба, в к- ром 3 – телесная диагональ, 4 – $\perp$ грани	по ребрам куба, в к- ром 3 – телесная диагональ, 4 – $\perp$ грани

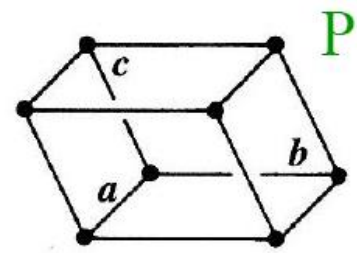


# Связь метрики элементарной ячейки и кристаллической системы

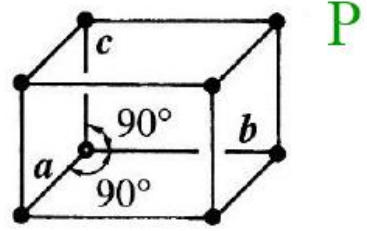
Крист. система	Ограничения на длины $a, b, c$	Ограничения на углы $\alpha, \beta, \gamma$
триклинная	нет	нет
моноклинная	нет	минимум два из трех углов прямые
ромбическая	нет	все углы прямые
тетрагональная	минимум два параметра равны	все углы прямые
кубическая	все параметры равны	все углы прямые
тригональная и гексагональная	все параметры равны / два параметра равны	все углы равны / два угла прямые, третий – 120 градусов

# 14 типов решеток Бравэ и их распределение по сингониям

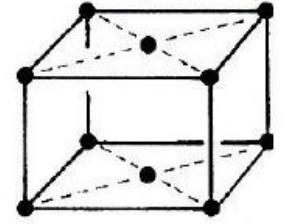
Триклинная  
Triclinic



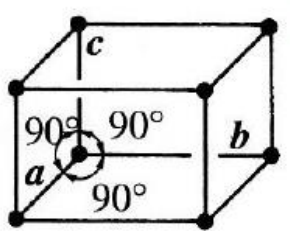
Моноклинная  
Monoclinic



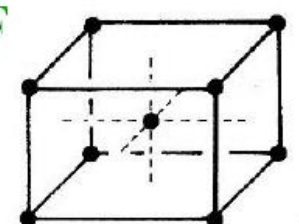
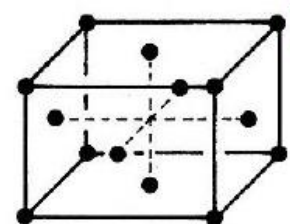
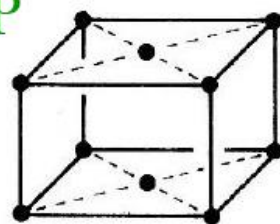
(A, B, C, I)



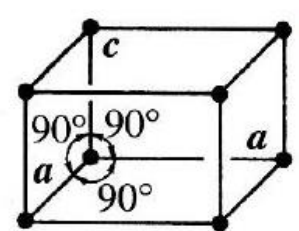
Ромбическая  
Orthorhombic



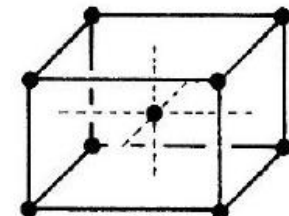
(A, B, C)



Тетрагональная  
Tetragonal

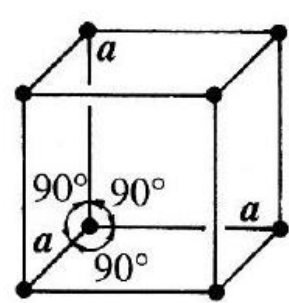


P

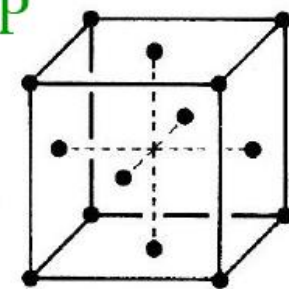


I

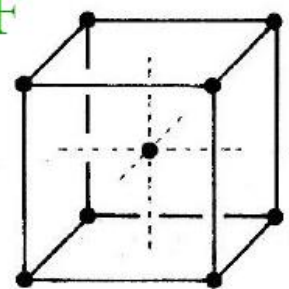
Кубическая  
Cubic



P



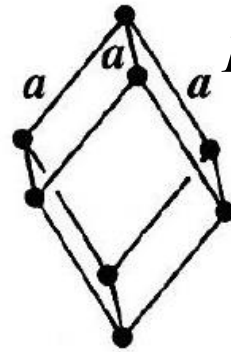
F



I

Trigonal Тригональная

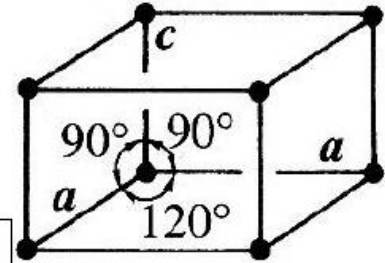
Hexagonal Гексагональная



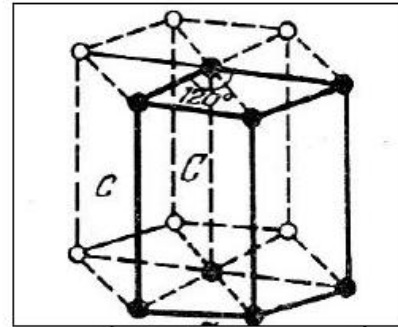
Ромбоэдрическая ячейка

R

P

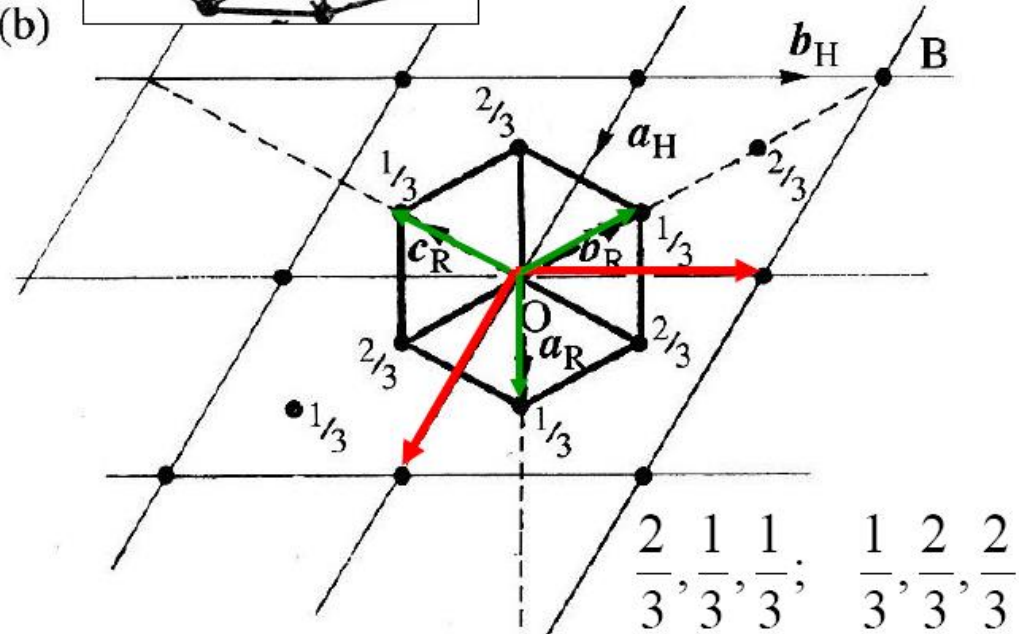
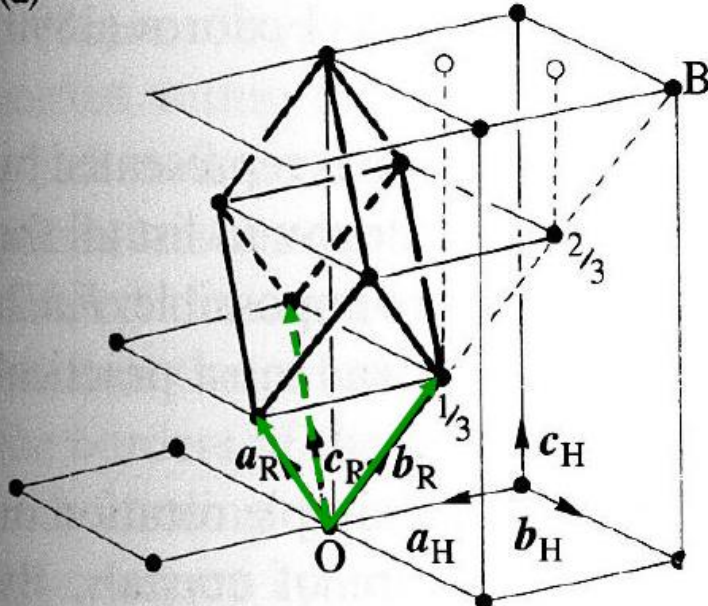


Гексагональная ячейка



(b)

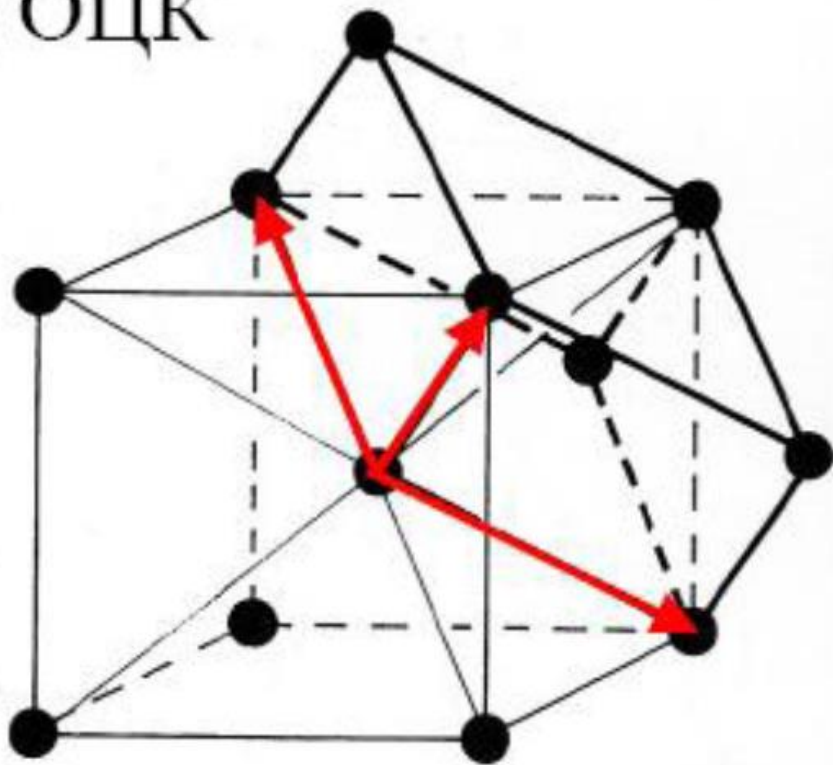
Связь между ромбоэдрической (a) и гексагональной ячейками



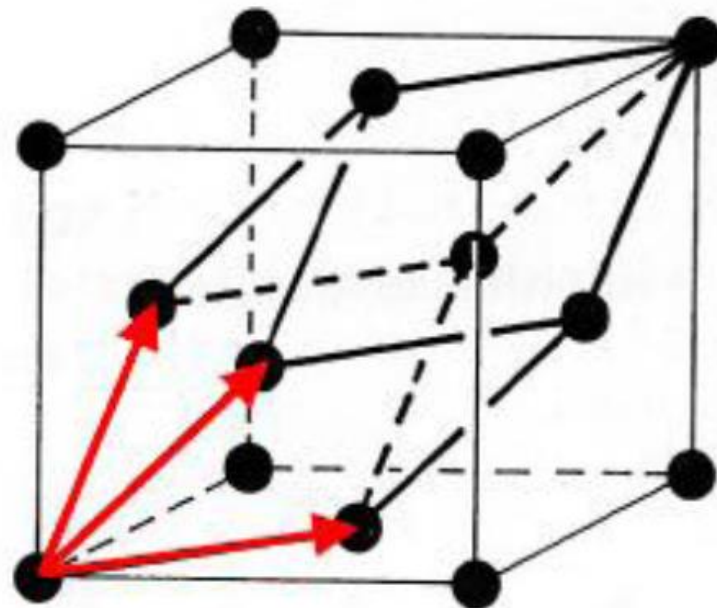
$$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}; \quad \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}$$

Ромбоэдрическая = дважды центрированная гексагональная ячейка.

ОЦК



ГЦК



Симметрия примитивных элементарных ячеек не отражает симметрию решётки.

# Пространственные группы симметрии

Совокупность всех (открытых и закрытых) операций симметрии, совмещающих саму с собой периодическую структуру, называют пространственной группой симметрии данной структуры (ПГС).

Группа трансляций – всегда подгруппа ПГС

Группа Бравэ (ПГС решетки Бравэ структуры) не всегда совпадает с ПГС структуры

Число различных ПГС конечно (7 для одномерных трансляций, 17 для двумерных, 230 – для трехмерных)



# Теоретический вывод всех возможных ПГС



*L. Sohncke (165 групп, 1897)*



*Е.С. Федоров (230, 1890)*

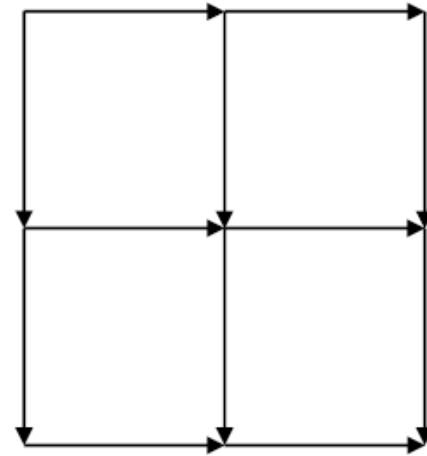
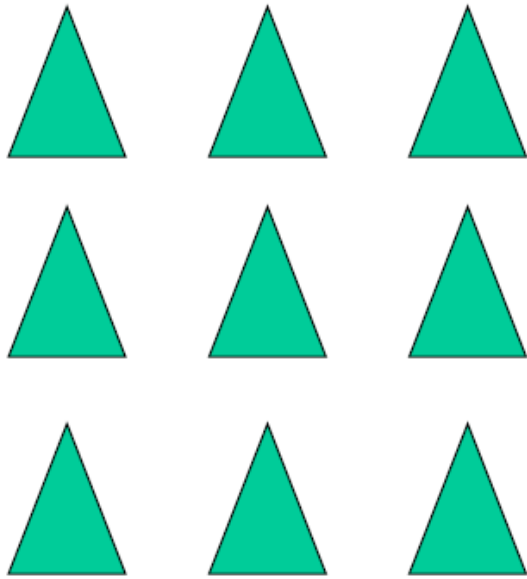


*A. Schoenflies (230, 1891)*



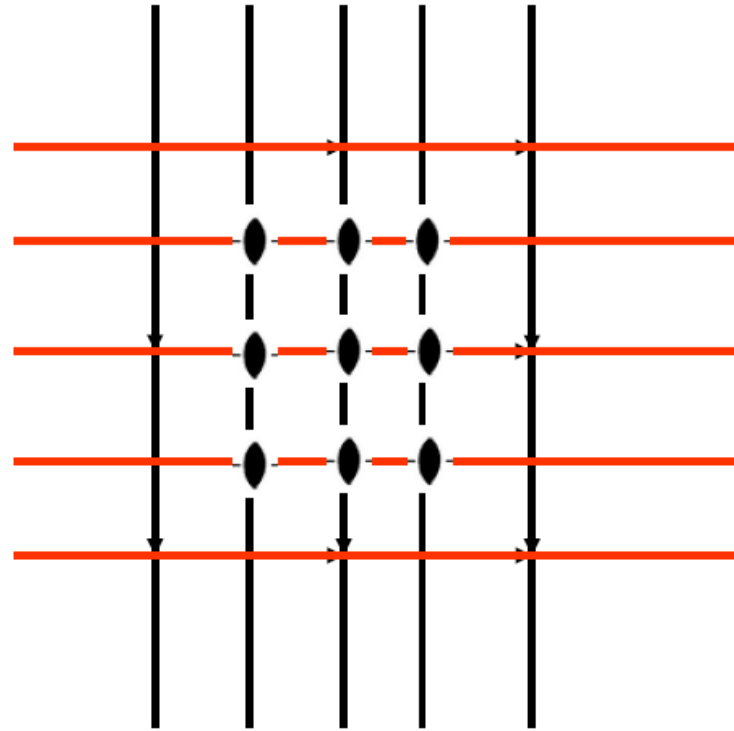
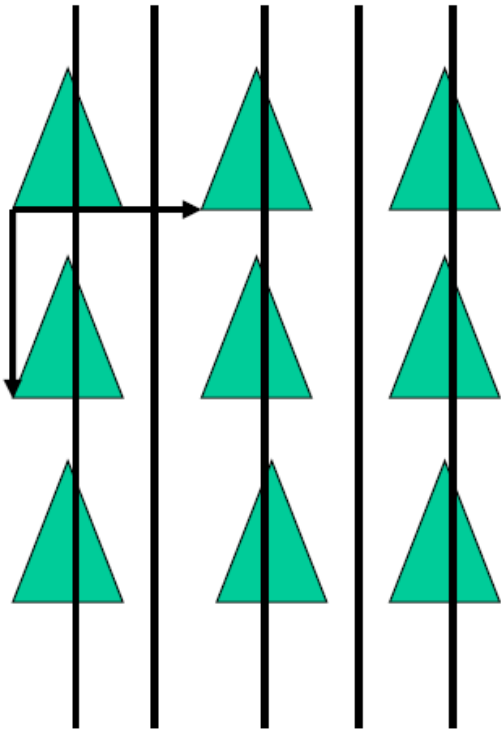
*W. Barlow (230, 1894)*

# Сравнение ПГС структуры и Группы Бравэ



Симметрия структуры ниже, чем симметрия соответствующей ей решетки Бравэ

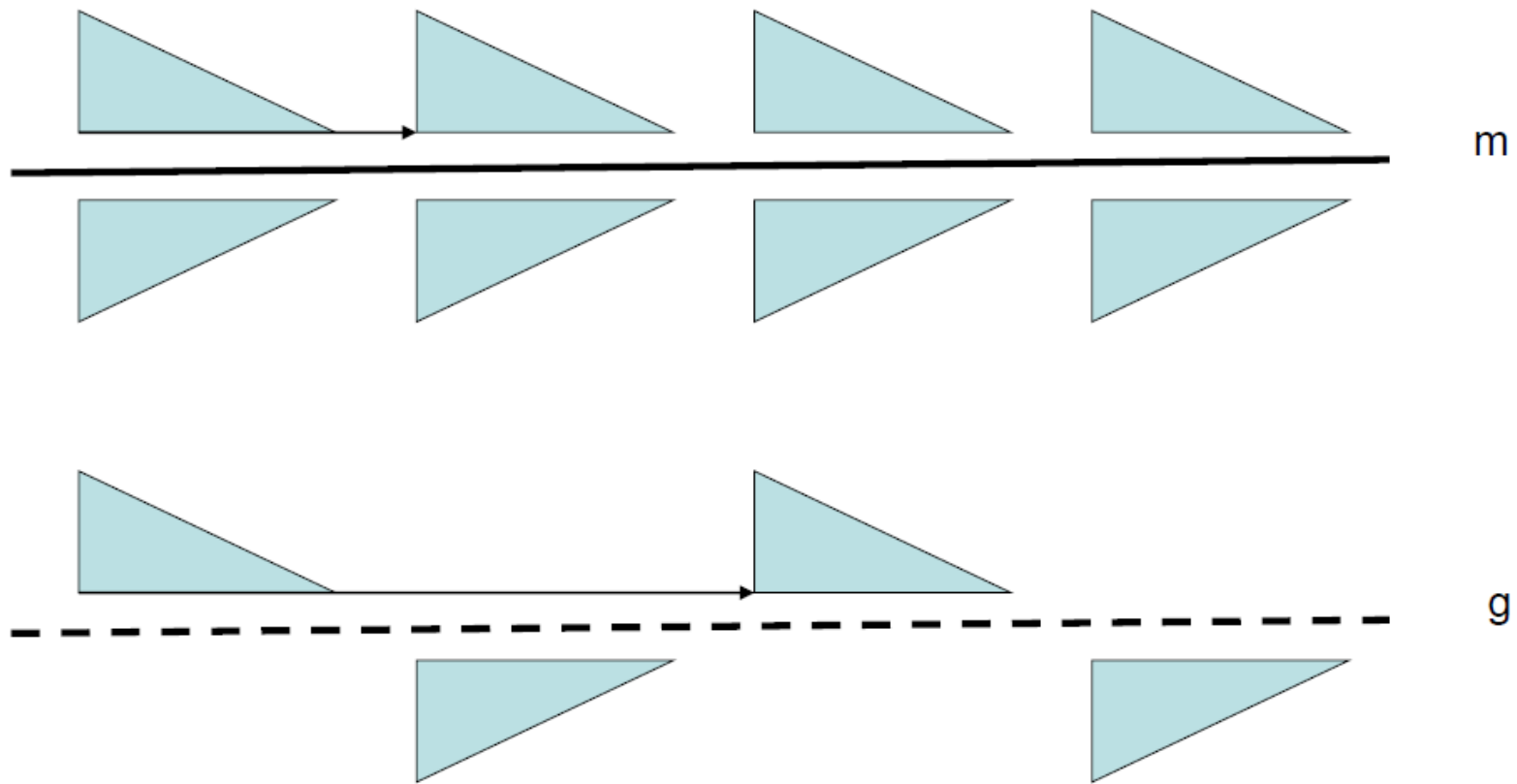
# Сравнение ПГС структуры и Группы Бравэ



Если изменить симметрию транслируемых фрагментов или позволить им вращаться (динамический или статический беспорядок), то симметрия структуры может измениться при неизменном расположении транслируемых центров масс



Закрытую и открытую операцию симметрии, в соответствии которым поставлена одна и та же матрица, называют сходственными.



Плоскость зеркального отражения является сходственным элементом плоскости скользящего отражения.

- Сходственные операции: зеркальное и скользящее отражение, простой и винтовой поворот
- Элементы симметрии (плоскости, оси), соответствующие сходственным операциям симметрии, совпадают в пространстве

# Кристаллографический класс

Если в пространственной группе симметрии заменить все открытые операции симметрии на сходственные закрытые и добавить их к имеющимся закрытым операциям симметрии, входившим в ПГС изначально, то получим совокупность закрытых операций симметрии, которые образуют точечную группу, называемую **кристаллографическим классом данной структуры.**

Кристаллографический класс:

Все закрытые операции + все сходственные операции ПГС

**Отнесение пространственных групп симметрии к кристаллической системе (сингонии) определяется симметрией кристаллографического класса (КК).**

Алгоритм:

- Выделить кристаллографический класс,
- Проанализировать наличие в КК (не в ПГС!) таких элементов, как отражение и поворот

# Правила записи международного символа пространственной группы симметрии.

Кристаллическая система	1 <sup>я</sup> позиция	2 <sup>я</sup> позиция	3 <sup>я</sup> позиция	4 <sup>я</sup> позиция
триклинная	Тип решётки Бравэ	1 (-1)	-	-
моноклинная		1	ось 2 или $2_1$ и плоскость перпендикулярная оси Y	1
ромбическая		плоскость перпендикулярная или ось (2 или $2_1$ ) параллельная		
		оси X	оси Y	оси Z
тетрагональная,		ось четвертого порядка параллельная оси Z	плоскость перпендикулярная или ось 2 ( $2_1$ ) параллельная оси X(Y)	плоскость перпендикулярная или ось 2 ( $2_1$ ) параллельная диагонали грани XY
тригональная		ось третьего порядка параллельная оси Z	плоскость перпендикулярная или ось 2 ( $2_1$ ) параллельная оси X(Y)	плоскость перпендикулярная или ось 2 ( $2_1$ ) параллельная большей диагонали грани XY

## Правила записи международного символа пространственной группы симметрии.

Кристаллическая система	1 <sup>я</sup> позиция	2 <sup>я</sup> позиция	3 <sup>я</sup> позиция	4 <sup>я</sup> позиция
гексагональная	Тип решётки Бравэ	ось шестого порядка параллельная оси Z	плоскость перпендикулярная или ось 2 ( $2_1$ ) параллельная оси X(Y)	плоскость перпендикулярная или ось 2 ( $2_1$ ) параллельная большой диагонали грани XY
кубическая		плоскости перпендикулярные или оси параллельные осям X, Y, Z	оси 3 (или $-3$ ), расположенные вдоль телесной диагонали куба	диагональные плоскости или оси

# Триклинная

$\boxed{1}$	$P1$
$\bar{1}$	$P\bar{1}$

# Моноклинная

$\boxed{2}$	$P2, P2_1, C2$
$m$	$Pm, Pc, Cm, Cc$
$2/m$	$P2/m, P2_1/m, C2/m, P2/c, P2_1/c, C2/c$

# Ромбическая

**222**

**P222, P222<sub>1</sub>, P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2, P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, C222<sub>1</sub>, C222, F222, I222, I2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>**

*mm2*

**Pmm2, Pmc2<sub>1</sub>, Pcc2, Pma2<sub>1</sub>, Pca2<sub>1</sub>, Pnc2<sub>1</sub>, Pmn2<sub>1</sub>, Pba2, Pna2<sub>1</sub>, Pnn2, Cmm2, Cmc2<sub>1</sub>, Ccc2, Amm2, Abm2, Ama2, Aba2, Fmm2, Fdd2, Imm2, Iba2, Ima2**

*mmm*

**Pmmm, Pnnn, Pccm, Pban, Pmma, Pnna, Pmna, Pcca, Pbam, Pccn, Pbcm, Pnnm, Pmmn, Pbcn, Pbca, Pnma, Cmcm, Cmca, Cmmm, Cccm, Cmma, Ccca, Fmmm, Fddd, Immm, Ibam, Ibca, Imma**



# Тетрагональная

$\boxed{4}$	$P4, P4_1, P4_2, P4_3, I4, I4_1$
$\bar{4}$	$P\bar{4}, I\bar{4}$
$4/m$	$P4/m, P4_2/m, P4/n, P4_2/n, I4/m, I4_1/a$
$\boxed{422}$	$P422, P42_12, P4_122, P4_12_12, P4_222, P4_22_12, P4_322, P4_32_12, I422, I4_122$
$4mm$	$P4mm, P4bm, P4_2cm, P4_2nm, P4cc, P4nc, P4_2mc, P4_2bc, I4mm, I4cm, I4_1md, I4_1cd$
$\bar{4}m$	$P\bar{4}2m, P\bar{4}2c, P\bar{4}2_1m, P\bar{4}2_1c, P\bar{4}m2, P\bar{4}c2, P\bar{4}b2, P\bar{4}n2, I\bar{4}m2, I\bar{4}c2, I\bar{4}2m, I\bar{4}2d$
	$P4/mmm, P4/mcc, P4/nbm, P4/nnc, P4/mbm, P4/mnc, P4/nmm, P4/ncc, P4_2/mmc, P4_2/mcm, P4_2/nbc, P4_2/nmm, P4_2/mbc, P4_2mnm, P4_2/nmc, P4_2/ncm, I4/mmm, I4/mcm, I4_1/amd, I4_1/acd$

# Тригональная, гексагональная

$\boxed{3}$	$P3, P3_1, P3_2, R3$
$\bar{3}$	$P\bar{3}, R\bar{3}$
$\boxed{32}$	$P312, P321, P3_112, P3_121, P3_212, P3_221, R32$
$3m$	$P3m1, P31m, P3c1, P31c, R3m, R3c$
$\bar{3}m$	$P\bar{3}1m, P\bar{3}1c, P\bar{3}m1, P\bar{3}c1, R\bar{3}m, R\bar{3}c$
$\boxed{6}$	$P6, P6_1, P6_5, P6_3, P6_2, P6_4$
$\bar{6}$	$P\bar{6}$
$6/m$	$P6/m, P6_3/m$
$\boxed{622}$	$P622, P6_122, P6_522, P6_222, P6_422, P6_322$
$6mm$	$P6mm, P6cc, P6_3cm, P6_3mc$
$\bar{6}m$	$P\bar{6}m2, P\bar{6}c2, P\bar{6}2m, P\bar{6}2c$
$6/mmm$	$P6/mmm, P6/mcc, P6_3/mcm, P6_3/mmc$

# Кубическая

**23**

$m\bar{3}$

$P23, F23, I23, P2_13, I2_13$

$Pm\bar{3}, Pn\bar{3}, Fm\bar{3}, Fd\bar{3}, Im\bar{3}, Pa\bar{3}, Ia\bar{3}$

**432**

$\bar{4}3m$

$P432, P4_232, F432, F4_132, I432, P4_332, P4_132, I4_132$

$P\bar{4}3m, F43m, I\bar{4}3m, P43n, F\bar{4}3c, I\bar{4}3d$

$m\bar{3}m$

$Pm\bar{3}m, Pn\bar{3}n, Pm\bar{3}n, Pn\bar{3}m, Fm\bar{3}m, Fm\bar{3}c, Fd\bar{3}m, Fd\bar{3}c, Im\bar{3}m, Ia\bar{3}d$

Вопросы:

1. Что такое кристаллографический класс? Сколько существует кристаллографических классов?
2. Что такое кристаллическая система? Приведите критерии по которым происходит разделение на кристаллические системы.
3. Что такое элементарная ячейка? Каковы критерии выбора элементарных ячеек?
4. Дайте определение примитивной и условной элементарным ячейкам (ЭЯ). Какие Вы знаете условные ЭЯ? Для каждой ЭЯ напишите буквенные обозначения, количество узлов и векторы трансляции.
5. Как точечная симметрия решётки Бравэ влияет на метрику элементарной ячейки? Для каждой кристаллической системы напишите характерные соотношения длин сторон и углов элементарной ячейки.