Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

Спецкурс

Физические основы рентгеновского дифракционного анализа

Русаков Вячеслав Серафимович

Москва - 2025

Материалы к Главе II.
ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЭЛЕМЕНТЫ СТРУКТУРНОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

§1. Макроскопические характеристики кристаллов
- **1.1. Понятие и признаки кристалла**
- **1.2. Основные эмпирические законы кристаллографии**
- **1.3. Методы изображения и описания кристаллов**

§2. Пространственная решетка кристалла
- **2.1. Узлы и атомный базис кристалла**
- **2.2. Трансляции и элементарная ячейка**
- **2.3. Кристаллографическая координатная система и кристаллографические индексы**
- **2.4. Обратная решетка и её свойства**

§3. Основные понятия симметрии кристаллической решетки
- **3.1. Операции и элементы симметрии**
- **3.2. Понятие группы операций симметрии**

Материалы к Главе II.
ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЭЛЕМЕНТЫ СТРУКТУРНОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

§4. Точечные группы симметрии
- **4.1. Основные операции симметрии**
- **4.2. Системы обозначений элементов точечной симметрии**
- **4.3. Операции инверсионного и зеркального поворотов (несобственного вращения)**
- **4.4. Графические обозначения элементов симметрии**
- **4.5. Правила сочетания элементов точечной симметрии**
- **4.6. Классификация операций и групп точечной симметрии**

§5. Операции симметрии пространственных групп
- **5.1. Основные операции симметрии пространственных групп**
- **5.2. Комбинированные (открытые) операции симметрии пространственных групп**
  - **5.2.1. Винтовые оси**
  - **5.2.2. Плоскости скользящего отражения**
- **5.3. Графические обозначения элементов симметрии пространственных групп**

Материалы к Главе II.
ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЭЛЕМЕНТЫ СТРУКТУРНОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

§6. Пространственные группы симметрии

- **6.1. Классификация пространственных групп (категории, сингонии и классы симметрии)**
- **6.2. Обозначения кристаллографических классов (символы Шенфлиса и Германа-Могена)**
- **6.3. Элементы симметрии и их взаимное расположения в 32 классах симметрии**
- **6.4. Группа и решетка Браве**
- **6.5. Обозначение пространственных групп**
- **6.6. Примеры кристаллических структур**

§1. Макроскопические характеристики кристаллов

1.1. Понятие и признаки кристалла

Все материальные тела состоят из отдельных частиц: **молекул** и **атомов**.

В состоянии равновесия твердое тело характеризуется упорядоченным расположением атомов – обладает **кристаллической структурой**.

Упорядоченность атомной структуры проявляется **в анизотропии свойств** и **во внешней форме кристаллов**.

Вследствие теплового движения атомы кристалла непрерывно совершают колебания около **центров равновесия**, образующих правильную геометрическую структуру.

Кристаллическое состояние вещества характеризуется трехмерной периодичностью размещения атомных группировок – **трансляционной симметрией**.

Положения атомов в кристалле могут быть связаны между собой не только трансляциями, но и **другими операциями симметрии**.

Кристаллы – твердые тела, обладающие **трансляционной симметрией** атомной структуры и при равновесных условиях образования имеющие форму **правильных симметричных многогранников**.

Многогранник – тело, поверхность которого составлена из плоских многоугольников.
Грани многогранника – многоугольники плоской поверхности многогранника.
Ребра многогранника – стороны граней многогранника (прямые линии).
Вершины многогранника – концы ребер многогранника.

§1. Макроскопические характеристики кристаллов

1.1. Понятие и признаки кристалла

Подавляющее большинство реальных кристаллов обладает **мозаичной структурой**, то есть представляют собой **совокупность** отдельных кристаллических блоков, **кристаллитов**, с совершенной структурой и размерами ~0.1÷1 мкм (~10^{-5}÷10^{-4} см; ~10^{3}÷10^{4} Å), несколько разориентированных друг относительно друга. Величина угла разориентировки может достигать 10÷15′ (~0.2°) и меняться в зависимости от условий получения и обработки.

Наиболее характерные признаки кристаллов:

- **анизотропия** – неодинаковость свойств кристалла по разным направлениям (разные атомы, межатомные расстояния и силы связи);
- **однородность** – макроскопические ($l_{\mathrm{a}} \ll l \ll L; \upsilon_{\mathrm{a}} \ll \upsilon \ll V$) области кристалла одинаковой формы и ориентировки обладают одинаковыми свойствами;
- **дискретность** – любую точку в кристалле можно окружить сферой столь малого радиуса, что внутри нее не окажется ни одной **идентичной**, т.е. **физически эквивалентной** (**гомологичной**) ей точки; для разных точек **радиусы дискретности** различны, но все они значительно меньше характерных размеров (макроскопической) однородности.

При описании свойств кристаллов в зависимости от размеров рассматриваемых областей можно рассматривать их как **дискретные** (т.е. прерывные) или как **сплошные** (т.е. непрерывные) среды.

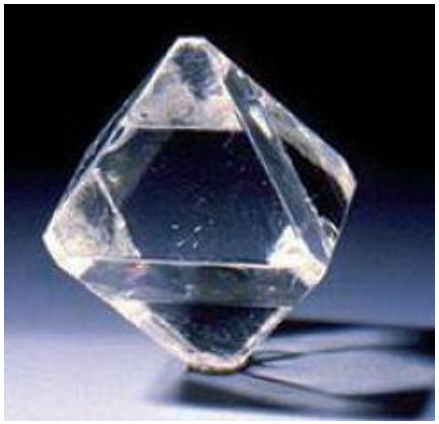
§1. Макроскопические характеристики кристаллов

1.1. Понятие и признаки кристалла

Примеры кристаллов минералов

Кварц – SiO_2

пр. гр. $P3221$, точ. гр. 32



Гематит – α-Fe_2O_3

пр. гр. $R\bar{3}c$, точ. гр. $32/m$

§1. Макроскопические характеристики кристаллов

1.2. Основные эмпирические законы кристаллографии

1. Первый закон кристаллографии

(Гай Плиний Секунд – 70 г. н.э. и Альберт Магнус – 1280 г.)

Гранями кристаллов всегда являются плоскости, а ребрами – прямые линии (кристалл – многогранник).

2. Закон постоянства углов в кристаллах

(закон Нильса Стенона – 1669 г. и Ромэ-де-л'Иля – 1783 г.)

В кристаллах одного и того же вещества размер и форма граней, их взаимные расстояния и даже их число могут меняться. При этом углы между соответствующими гранями и ребрами остаются постоянными.

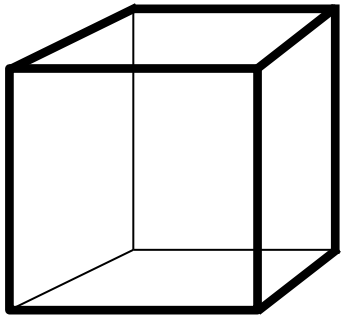
3. Формула Эйлера (1750 г.)-Декарта (~1620 г.)

Для выпуклых многогранников:

число граней + число вершин = числу ребер + 2.

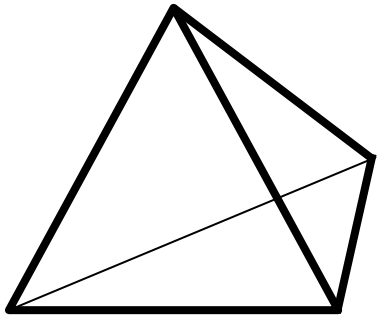
Четырехугольная призма

6+8 = 12+2



Треугольная пирамида

4+4 = 6+2

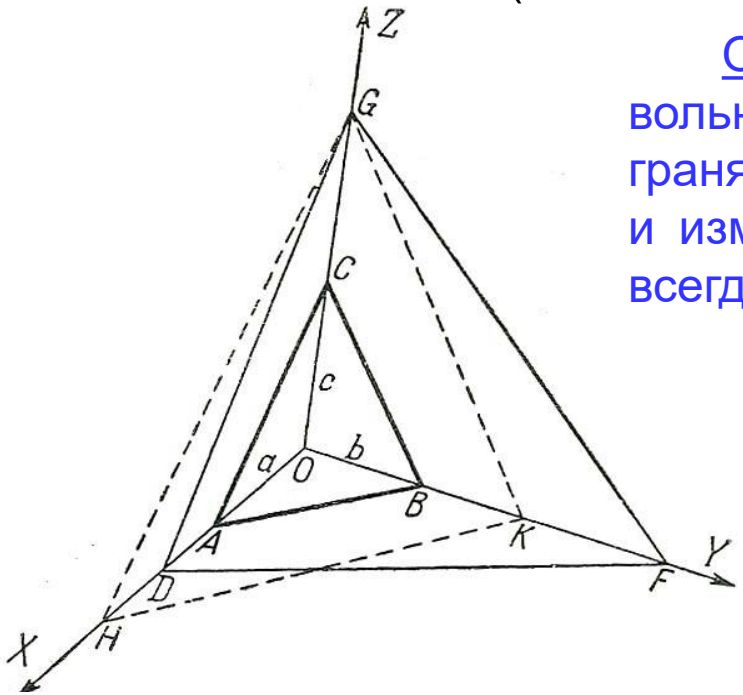


§1. Макроскопические характеристики кристаллов

1.2. Основные эмпирические законы кристаллографии

4. Закон рациональных индексов

(закон Ренэ-Жюста Гаюи – 1784 г.)



Отношения длин отрезков, отсекаемых произвольными (в общем случае непараллельными) гранями кристалла на кристаллографических осях, и измеренных в произвольных осевых единицах, всегда равны отношениям простых целых чисел:

$$\frac{OD}{OA} : \frac{OF}{OB} : \frac{OG}{OC} = p_1 : q_1 : r_1,$$

$$\frac{OH}{OA} : \frac{OK}{OB} : \frac{OG}{OC} = p_2 : q_2 : r_2.$$

Длины отрезков OA, OB, OC – осевые единицы (масштабы).

Длины других отрезков (OD, OH, OK, OF, OG) измерены в осевых единицах.

Здесь $p_{1,2}$, $q_{1,2}$, $r_{1,2}$ – целые числа.

Грани ABC, DFG, HKG не обязательно параллельны друг другу.

§1. Макроскопические характеристики кристаллов

1.2. Основные эмпирические законы кристаллографии

70-ый год н.э. Гай Плиний Секунд (Плиний Старший), римский писатель-эрудит, автор «Естественной истории» (энциклопедии знаний в 37 книгах). Отмечал особую роль формы минералов (1 эмпирический закон кристаллографии).

1280 год. Альберт Магнус, немецкий философ, теолог и естествоиспытатель, член Ордена доминиканцев. Обратил внимание, что все минералы характеризуются определенной формой (огранкой) (1 эмпирический закон кристаллографии).

1667 год. Ро́берт Гук, английский естествоиспытатель, учёный-энциклопедист. Построил модели кристаллов используя мелкие шарики.

1669 год. Нильс Стенон, датский философ и естествоиспытатель, внес большой вклад в развитие геологии и кристаллографии. Исследовал кристаллы кварца и показал, что углы между идентичными гранями кристалла не зависят от формы и размеров кристалла (2. Закон постоянства углов в кристаллах).

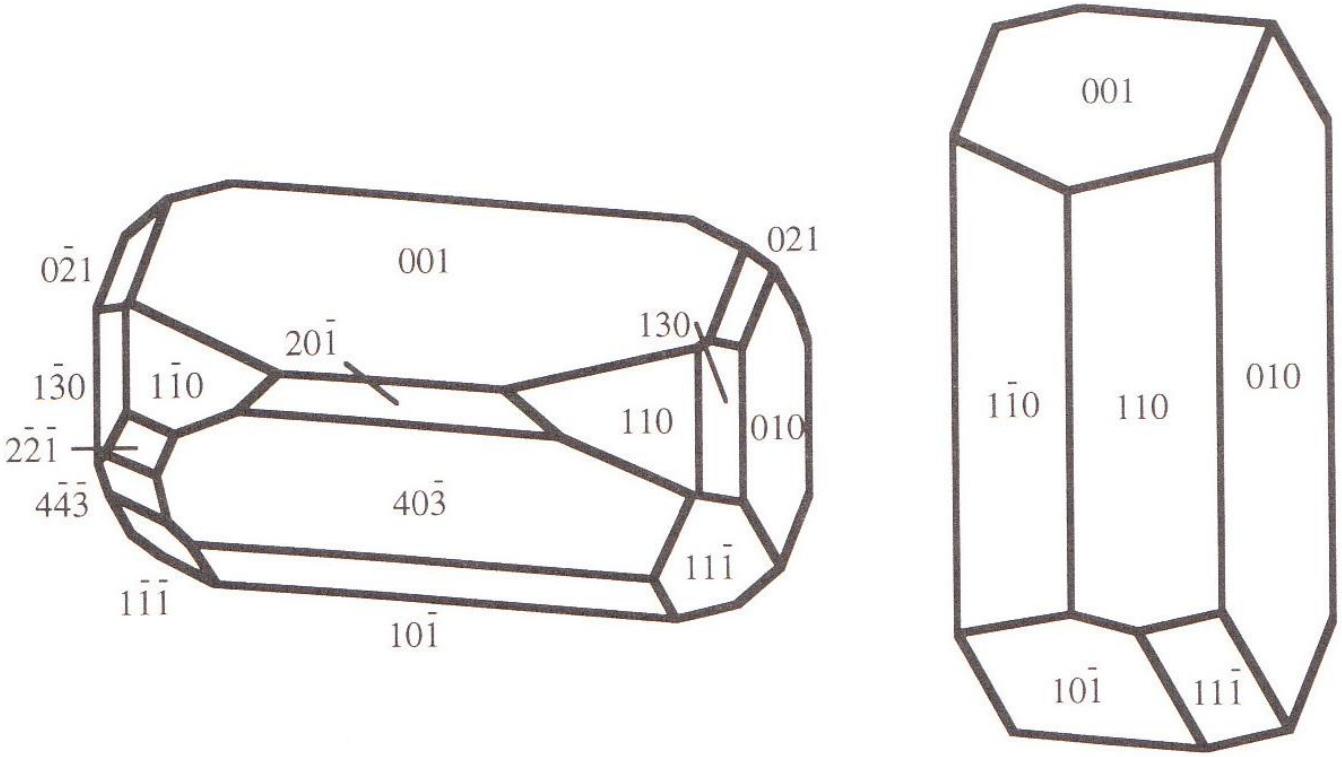
1750 год. Леона́рд Э́йлер, швейцарский, немецкий и российский математик, механик, физик и астроном. Вывел формулу Эйлера-Декарта (3 эмпирический закон кристаллографии).

1784 год. Ренэ-Жюст Гаюи (Аюи)**,** французский минералог, создатель научной кристаллографии. Вывел закон рациональных индексов (4 эмпирический закон кристаллографии).

1789 год. Христиан Самуэль Вейс, немецкий минералог и кристаллограф. сформулировал **закон зон** – связь между положением граней и ребер кристалла. Закон зон позволяет вычислять индексы ребер кристалла из индексов смежных граней, входящих в состав **зоны** (пояса) – **совокупности граней, параллельных одному направлению – оси зоны** (нормали граней зоны лежат в одной плоскости).

§1. Макроскопические характеристики кристаллов

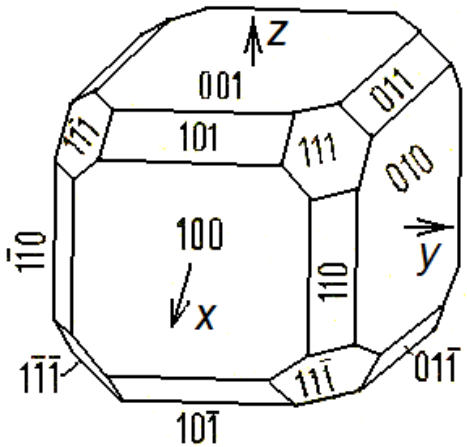
1.3. Методы изображения и описания кристаллов



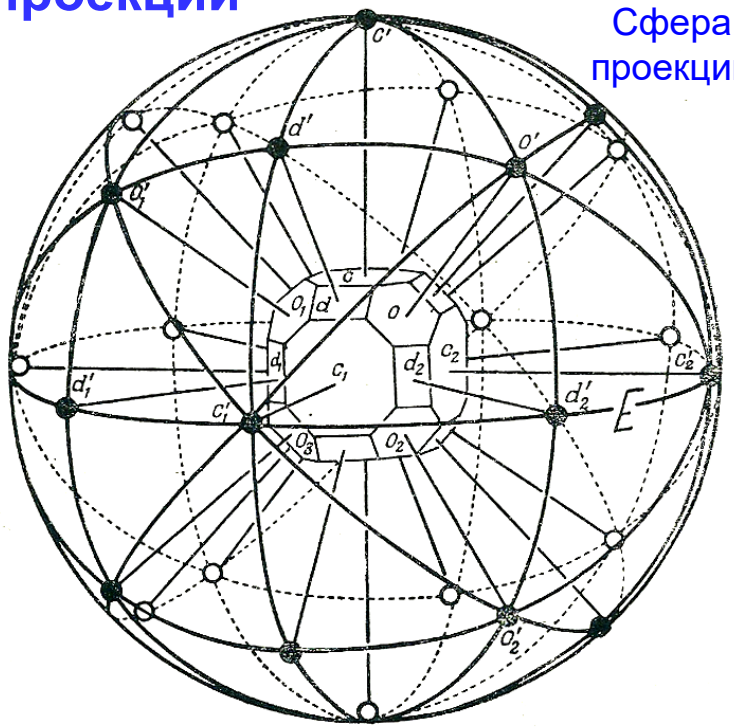
Изображение кристаллографических граней кристалла с их индексами Миллера

1.3. Методы изображения и описания кристаллов

Построение кристаллографического комплекса и сферической проекции



Основные кристаллографические грани кубического кристалла

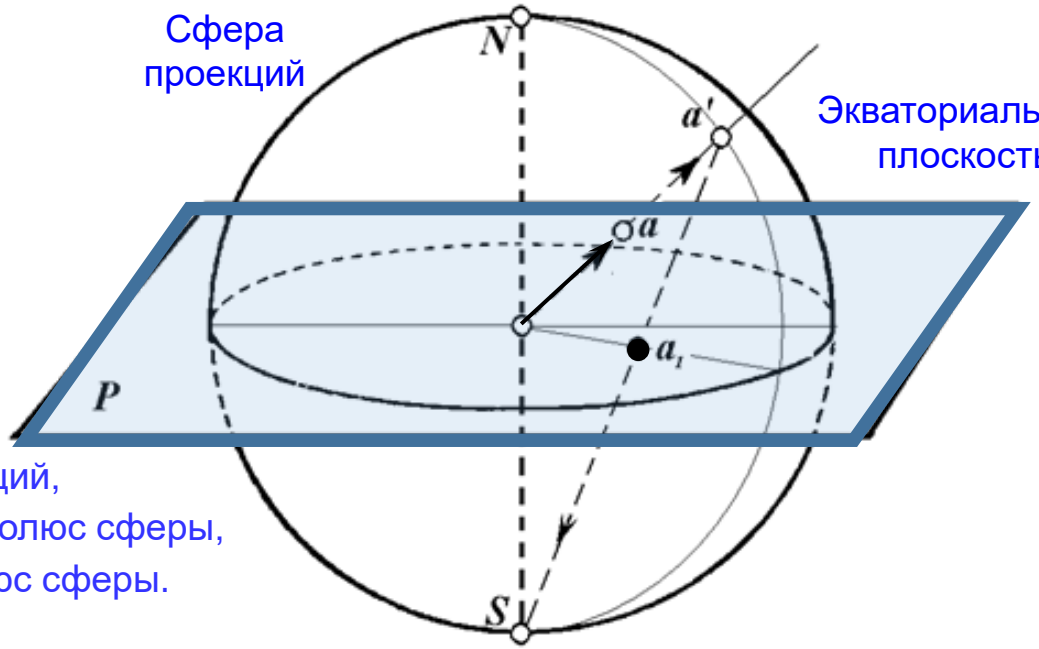


Заменим все плоскости (грани кристалла) их нормалями и сведем их в одну точку. Эта **совокупность нормалей** называется **кристаллографическим комплексом**.

Построим вокруг этого пучка нормалей (совокупности линий или осей) **сферу проекций**. Тогда **точки пересечения** этих нормалей (линий, осей) со сферой называются **сферической проекцией плоскостей** (**граней кристалла**) (линий, осей).

1.3. Методы изображения и описания кристаллов

Построение стереографической проекции



NS – ось проекций,
N – северный полюс сферы,
S – южный полюс сферы.

Для данной **сферы проекций** находим **сферическую проекцию плоскости** (линии, оси) с вектором нормали $\boldsymbol{a}$ – точку a' .

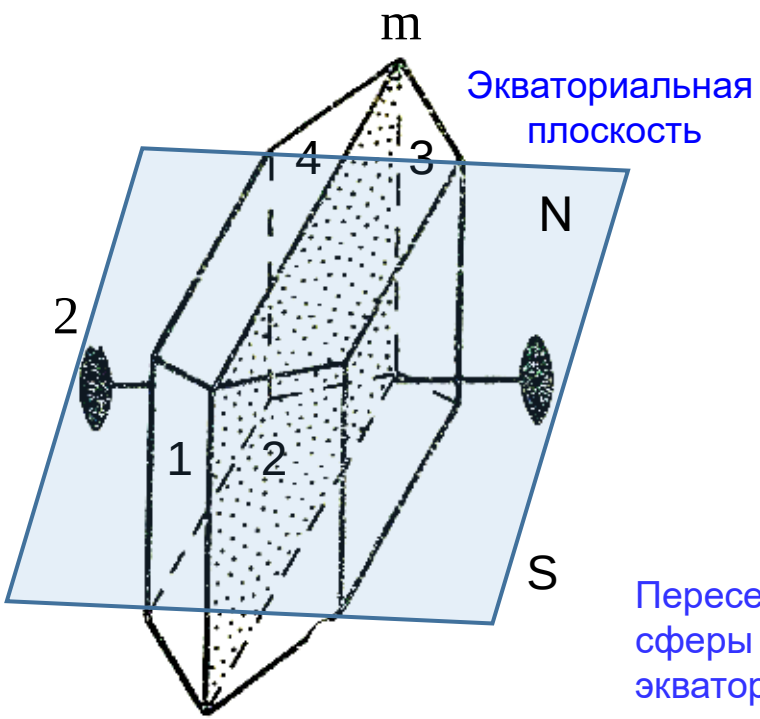
Задаем **экваториальную плоскость** (**плоскость стереографической проекции**) P с указанием сторон (полюсов) – N и S.

Проекция **сферической проекции плоскости** (линии, оси) (точки a') на заданную **экваториальную плоскость** P – точка a_1 (см. рис.), называется **стереографической проекцией** выбранной плоскости (линии, оси) на заданную экваториальную плоскость.

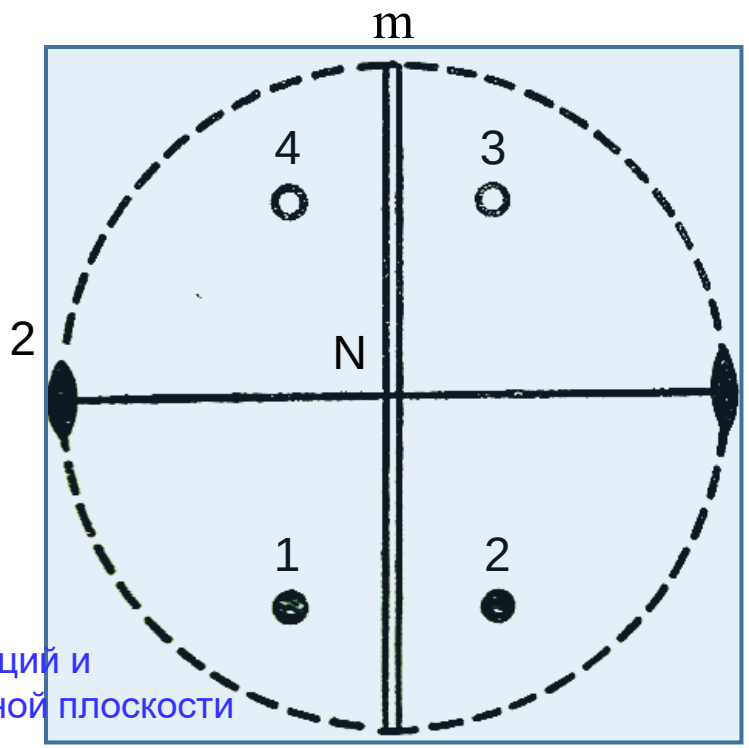
1.3. Методы изображения и описания кристаллов

Примеры стереографических проекций

Кристалл гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)



Пересечение сферы проекций и экваториальной плоскости



Одна ось симметрии второго порядка 2 и одна плоскость симметрии m, перпендикулярная оси (2/m)

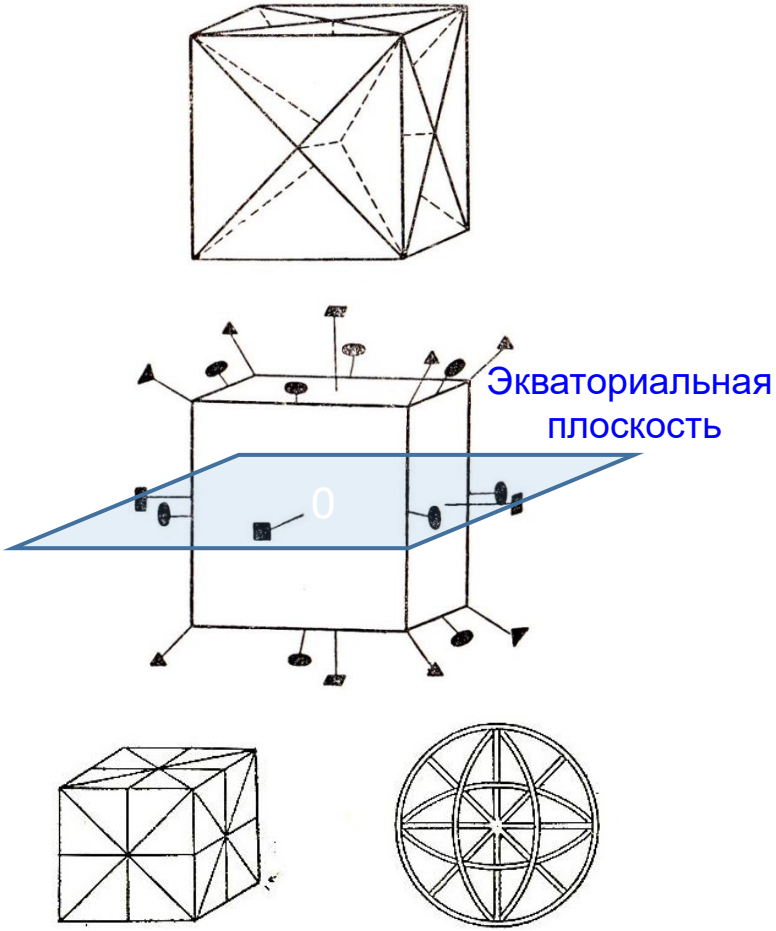
Стереографическая проекция элементов симметрии и плоскостей кристалла

Передние 1, 2 и задние 3, 4 плоскости (**грани кристалла**) не перпендикулярны экваториальной плоскости !
Сферические проекции плоскостей 1,2 расположены на **верхней полусфере** (со стороны полюса N).
Сферические проекции плоскостей 3,4 расположены на **нижней полусфере** (со стороны полюса S).

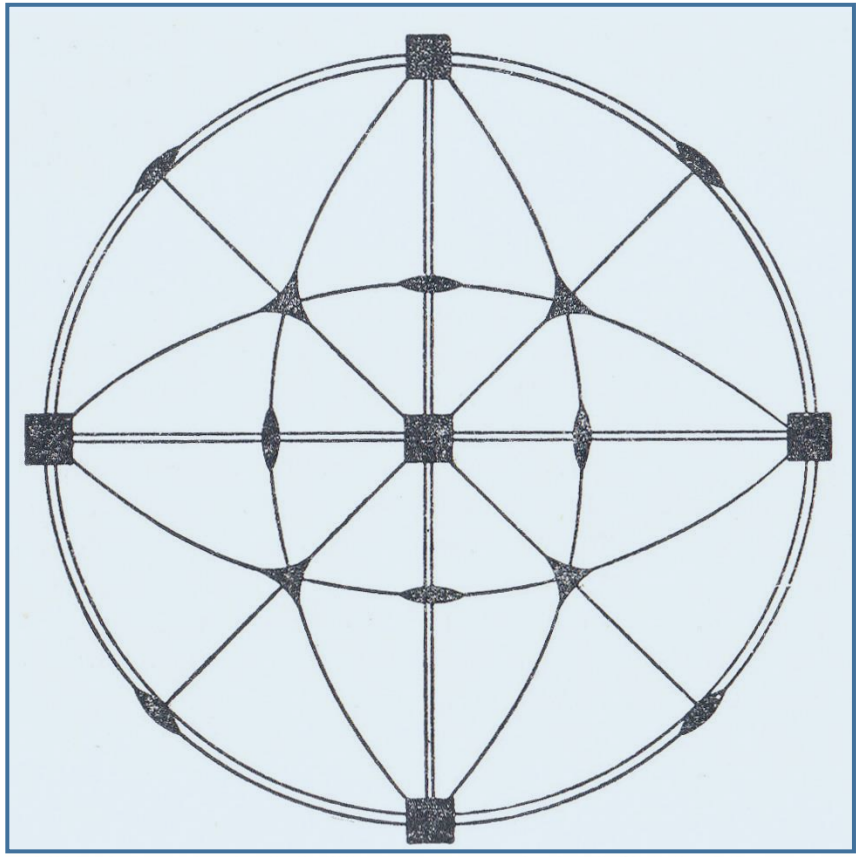
1.3. Методы изображения и описания кристаллов

Примеры стереографических проекций

Кубический кристалл



Элементы симметрии

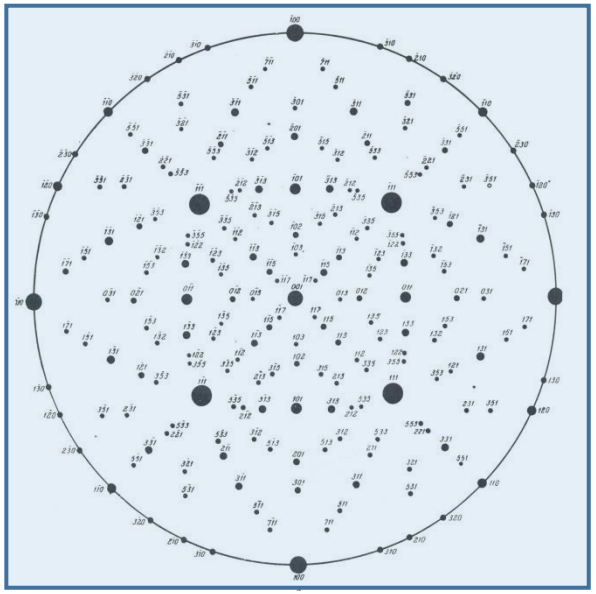


Стереографическая проекция элементов симметрии

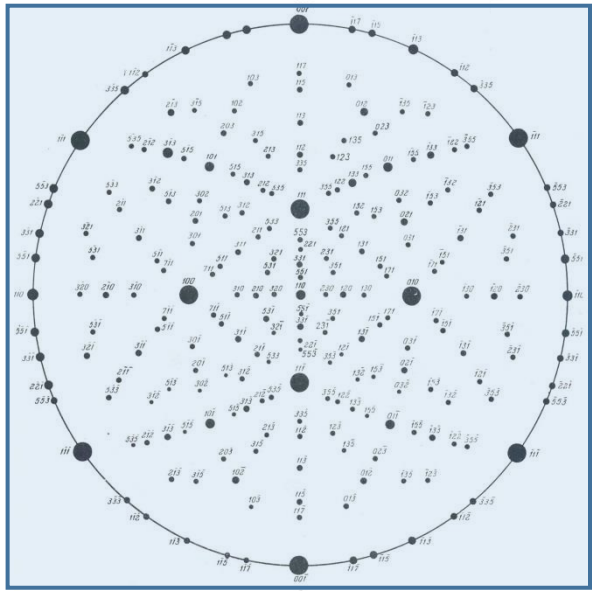
1.3. Методы изображения и описания кристаллов

Примеры стереографических проекций

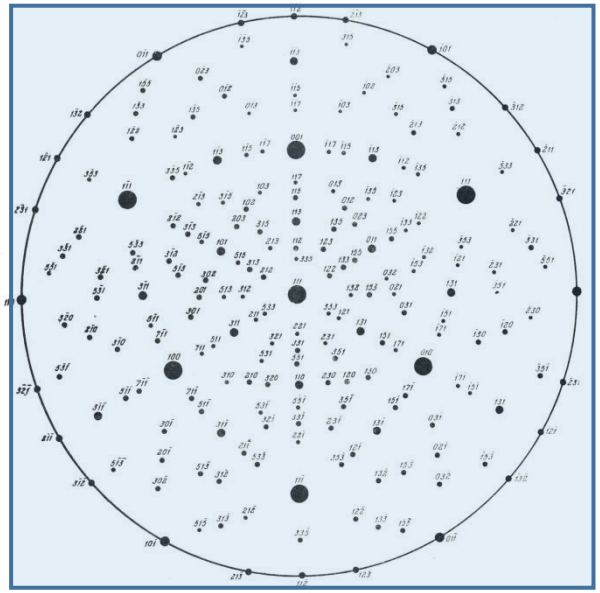
Стереографические проекции плоскостей кубического кристалла



(001)



(110)



(111)

Узловые плоскости (001), (110), (111), параллельные плоскости стереографической проекции (экваториальной плоскости)

§2. Пространственная решетка кристалла

2.1. Узлы и атомный базис кристалла

Кристаллическая структура (**структура кристалла**) – это конкретное расположение конкретных атомов (молекул) в пространстве; а также элементы симметрии, законы или мотивы этого расположения.

Узлы кристалла – это идентичные, физически эквивалентные (гомологические), точки кристалла (необязательно совпадающие с атомом).

Атомный базис кристалла – одинаковая группа конкретных атомов (молекул) с конкретным взаимным расположением, связанная с каждым узлом кристалла.

Пространственная решетка кристалла – это бесконечная трехмерная совокупность всех узлов кристалла, которая отображает симметрию структуры кристалла.

Узловая прямая (**ряд**) – совокупность узлов кристалла, лежащих на одной прямой.

Узловая плоскость – совокупность узлов кристалла, лежащих в одной плоскости.

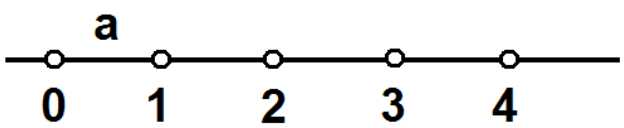
Трансляция – это параллельный перенос узла вместе с атомным базисом кристалла, который задается **вектором трансляции** $\boldsymbol{R}$.

Период (длина) **трансляции** – модуль вектора трансляции $R = |\boldsymbol{R}|$.

§2. Пространственная решетка кристалла

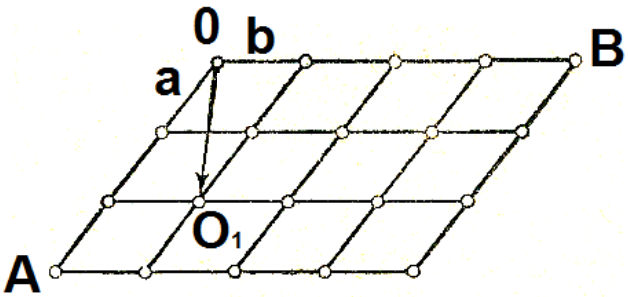
2.2. Трансляции и элементарная ячейка

R **– вектор трансляции пространственной решетки**



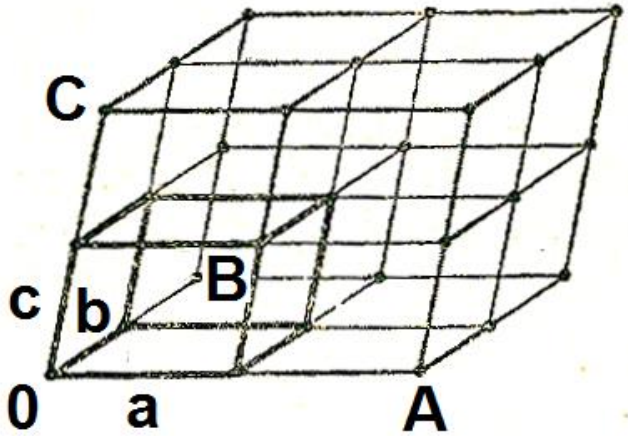
Одномерная пространственная решетка:

$$\boldsymbol{R} = m\boldsymbol{a}.$$



Двумерная пространственная решетка:

$$\boldsymbol{R} = m\boldsymbol{a} + n\boldsymbol{b}.$$



Трехмерная пространственная решетка:

$$\boldsymbol{R} = m\boldsymbol{a} + n\boldsymbol{b} + p\boldsymbol{c}.$$

Здесь: $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}$ – элементарные трансляции, m, n, p – целые числа.

§2. Пространственная решетка кристалла

2.2. Трансляции и элементарная ячейка

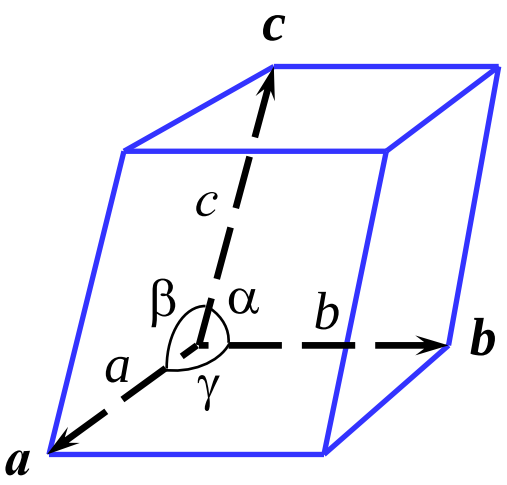
Векторный базис (базисные векторы, базис, основная тройка трансляций) **пространственной (прямой) решетки** – это **совокупность элементарных трансляций**: ***a***, ***b*** и ***c*** – трех векторов некомпланарных трансляций с наименьшими периодами трансляций, наилучшим образом отражающая симметрию пространственной решетки.

Элементарные трансляции ***a***, ***b*** и ***c*** (наряду с типом элементарной ячейки) полностью определяют пространственную решетку.

Элементарная ячейка – параллелепипед, сторонами которого являются три элементарные трансляции ***a***, ***b*** и ***c***.

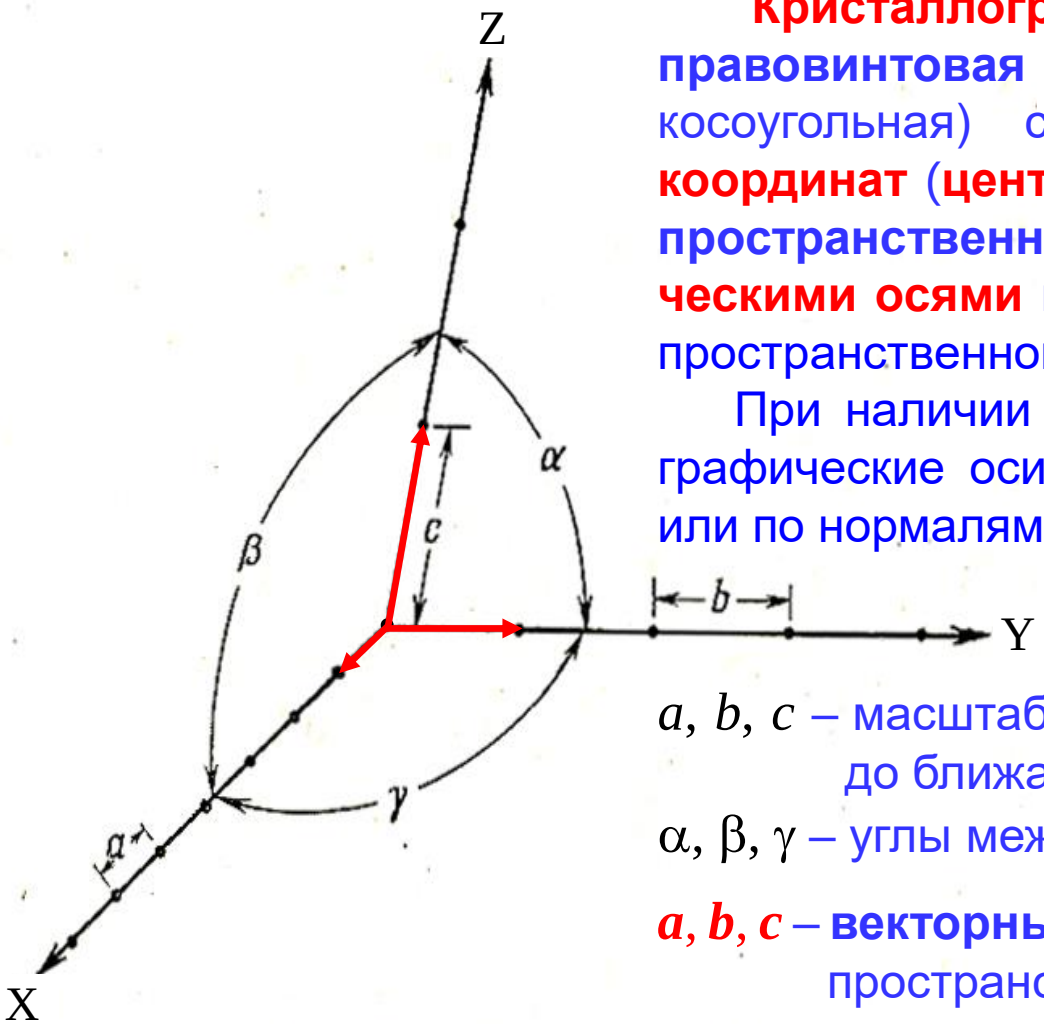
Параметры (метрика) **элементарной ячейки** – периоды (длины) элементарных трансляций – a, b, c и углы между ними – α, β, γ.

В общем случае в кристаллах периоды (длины) элементарных трансляций не равны ($a \neq b \neq c$) и элементарные трансляции не ортогональны ($\alpha \neq \beta \neq \gamma$).



§2. Пространственная решетка кристалла

2.3. Кристаллографическая координатная система и кристаллографические индексы



Кристаллографическая система координат – **правовинтовая прямолинейная** (в общем случае косоугольная) система координат **с началом координат** (**центром системы координат**) **в узле пространственной решетки и кристаллографическими осями** в **виде узловых прямых** (**рядов**) пространственной решетки**.**

При наличии элементов симметрии кристаллографические оси выбираются по осям симметрии или по нормалям к плоскостям симметрии !

a, b, c – масштабы по осям координат – расстояния до ближайших узлов вдоль соотв. осей,

α, β, γ – углы между осями координат.

a, b, c – **векторный базис** (**базисные векторы**) пространственной решетки.

2.3. Кристаллографическая координатная система и кристаллографические индексы

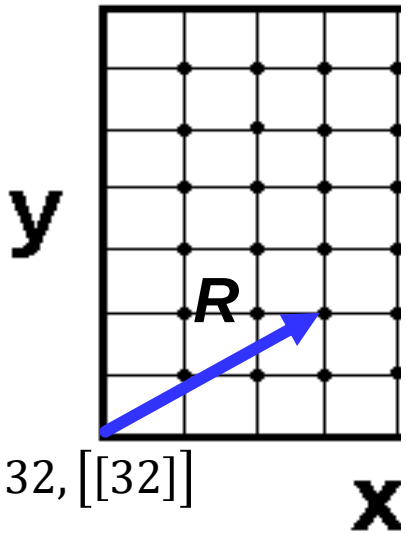
Узел кристаллической решетки

Положение любого **узла решетки** определяется **вектором** (**трансляции**) **пространственной решетки**:

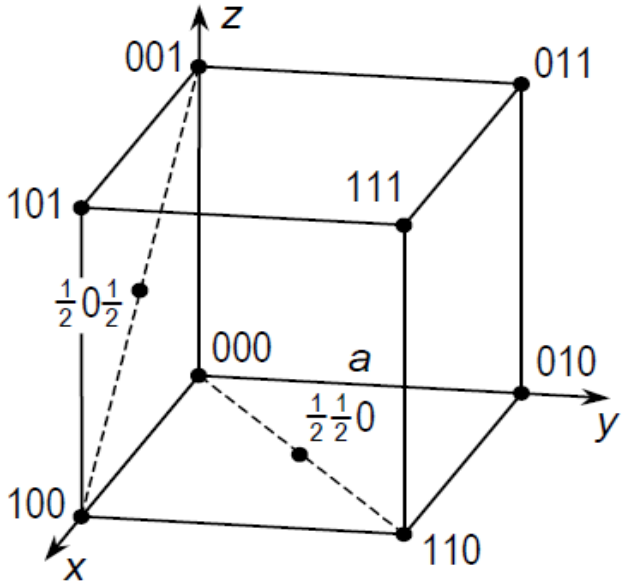
$$\boldsymbol{R} = m\boldsymbol{a} + n\boldsymbol{b} + p\boldsymbol{c},$$

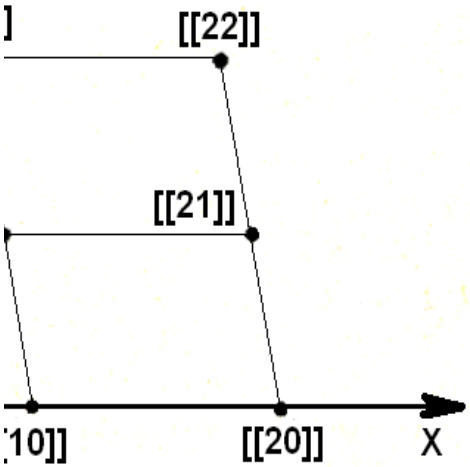
где m, n, p – **целые** (для узлов на кристаллографических осях) **или дробные числа** (в случае дополнительного параллельного переноса), которые называются **индексами** (символами) **узла** и записываются обычно без скобок или заключаются в двойные квадратные скобки:

$$mnp, [[mnp]].$$



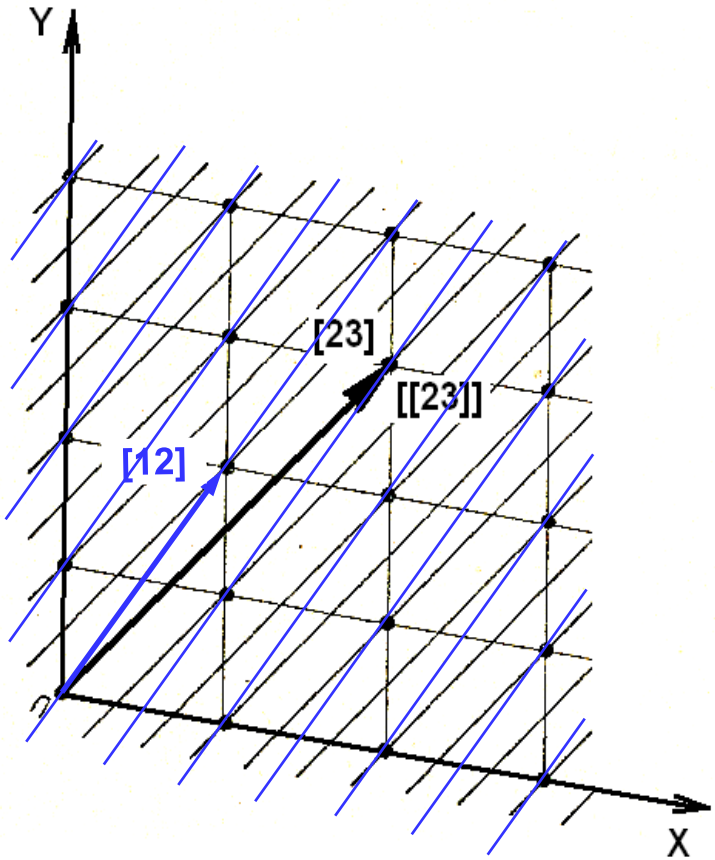
$32, [[32]]$





2.3. Кристаллографическая координатная система и кристаллографические индексы

Узловые ряды (прямые)



За индексы **семейства параллельных узловых рядов** (**кристаллографического направления**) выбираются индексы $[[mnp]]$ ближайшего к началу координат узла прямой этого семейства, проходящей через начало координат.

Все узлы этой узловой прямой имеют пропорциональные индексы $[[km\ kn\ kp]]$, где k – общий целый множитель (номер узла, считая начальный нулевым).

Индексы семейства идентичных параллельных узловых рядов (**кристаллографического направления**) записываются в виде:

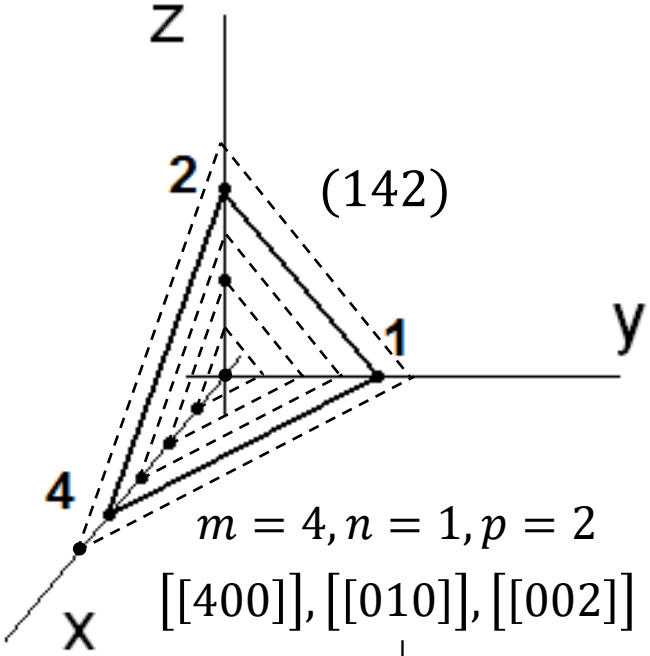
$$[mnp].$$

Через любой узел можно провести узловой ряд произвольного семейства параллельных узловых рядов (кристаллографическое направление).

Любую пространственную решетку можно представить как семейство произвольных параллельных узловых рядов !!!

2.3. Кристаллографическая координатная система и кристаллографические индексы

Узловая плоскость. Индексы Миллера



$m = 4, n = 1, p = 2$

$[[400]], [[010]], [[002]]$

$\downarrow$

$1/4, 1/1, 1/2$

$\downarrow$

(142)

Пусть **узловая плоскость** пересекает оси кристаллографической системы координат в (произвольных) **узлах** $[[m00]], [[0n0]], [[00p]]$. Умножим обратные величины индексов этих узлов – $1/m$, $1/n$, $1/p$ на **наименьшее общее кратное** r **для** m, n, p.

В результате получим **индексы Миллера** (h, k, l) **– наименьшие целые значения** :

$$h = r/m, k = r/n, l = r/p.$$

Индексы Миллера задают **семейство идентичных параллельных равноотстоящих узловых плоскостей** и записываются в виде: (hkl).

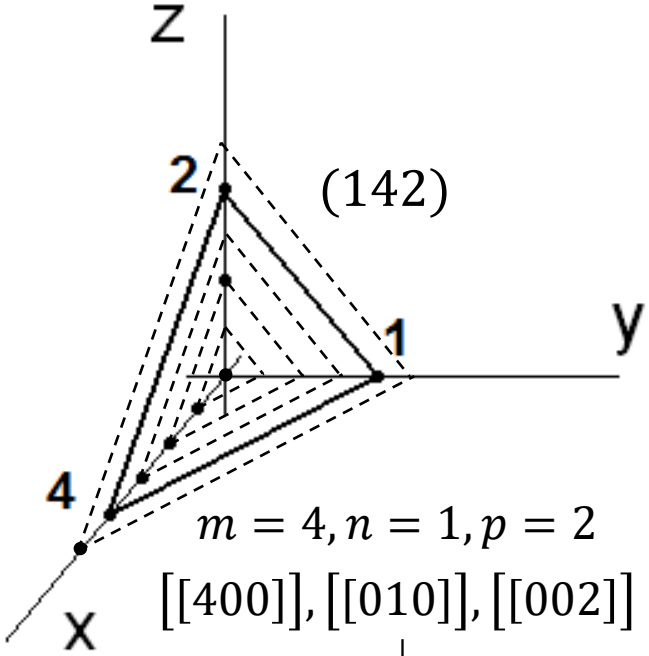
Идентичные параллельные равноотстоящие узловые плоскости различаются порядковым номером $s = r$ (считая начальную плоскость нулевой).

Через любой узел можно провести узловую плоскость произвольного семейства узловых плоскостей, заданного индексами Миллера.

Любую пространственную решетку можно представить как семейство произвольных параллельных равноотстоящих узловых плоскостей !!!

2.3. Кристаллографическая координатная система и кристаллографические индексы

Узловая плоскость. Индексы Миллера



$m = 4, n = 1, p = 2$

$[[400]], [[010]], [[002]]$

$\downarrow$

$1/4, 1/1, 1/2$

$\downarrow$

(142)

Некоторые плоскости из семейства идентичных параллельных равноотстоящих плоскостей (hkl) (в том числе самая близкая к началу кристаллографической системы координат) могут пересекать оси не в узлах решетки.

Координаты точек пересечения ближайшей к центру системы координат плоскости в кристаллографических осях будут равны:

$$\left(\frac{m}{r}, 0, 0\right), \left(0, \frac{n}{r}, 0\right), \left(0, 0, \frac{p}{r}\right) \text{ или}$$

$$\left(\frac{1}{h}, 0, 0\right), \left(0, \frac{1}{k}, 0\right), \left(0, 0, \frac{1}{l}\right).$$

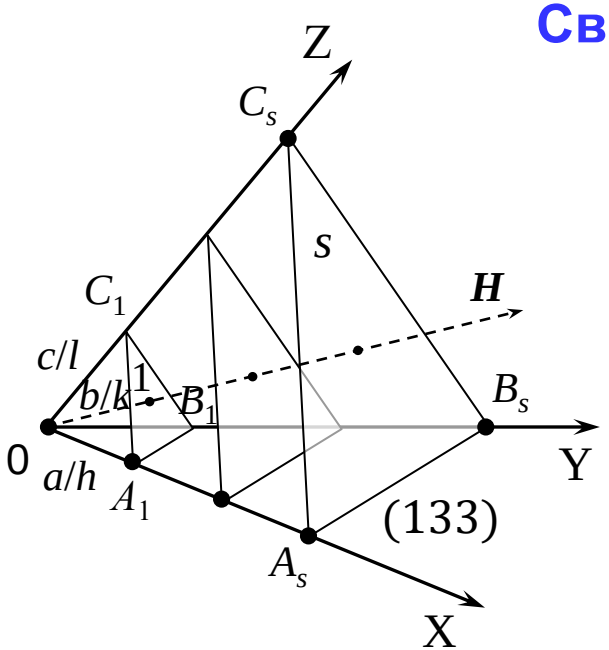
В числовых осях (в расстояниях до центра системы координат):

$$\left(a\frac{m}{r}, 0, 0\right), \left(0, b\frac{n}{r}, 0\right), \left(0, 0, c\frac{p}{r}\right) \text{ или}$$

$$\left(a\frac{1}{h}, 0, 0\right), \left(0, b\frac{1}{k}, 0\right), \left(0, 0, c\frac{1}{l}\right).$$

Здесь r – наименьшее общее кратное m, n и p, равное порядковому номеру s плоскости в семействе плоскостей (hkl).

2.3. Кристаллографическая координатная система и кристаллографические индексы



Свойства узловой плоскости

Пронумеруем идентичные параллельные равноотстоящие узловые плоскости, считая их от начала координат: $s = 0, \pm 1, \pm 2, \pm \ \ldots$. При этом:

$$OA_s = sOA_1, OB_s = sOB_1, OC_s = sOC_1.$$

Координаты x, y, z узлов $[[mnp]]$ с целочисленными индексами m, n, p в числовых осях равны:

$$x = ma, y = nb, z = pc.$$

Уравнение s-ой плоскости в отрезках имеет вид:

$$x/OA_s + y/OB_s + z/OC_s = 1.$$

Пусть узлы $[[m_s n_s p_s]]$ принадлежат s-ой плоскости, тогда:

$$m_s a/OA_s + n_s b/OB_s + p_s c/OC_s = 1, \ \ (a/OA_1)m_s + (b/OB_1)n_s + (c/OC_1)p_s = s.$$

При этом **индексы Миллера** равны:

$$h = a/OA_1, \ \ k = b/OB_1, \ \ l = c/OC_1.$$

В результате получим **уравнение узловой плоскости** s **в целых числах**:

$$\boxed{hm_s + kn_s + lp_s = s.}$$

m_s, n_s, p_s – **индексы узлов в плоскости** s семейства идентичных параллельных равноотстоящих узловых плоскостей с **индексами Миллера** (hkl).

2.4. Обратная решетка и её свойства

Определение **векторного базиса обратной решетки** $(\boldsymbol{a}^*, \boldsymbol{b}^*, \boldsymbol{c}^*)$:

$$\boxed{\boldsymbol{a}^* = \frac{[\boldsymbol{bc}]}{\upsilon}, \boldsymbol{b}^* = \frac{[\boldsymbol{ca}]}{\upsilon}, \boldsymbol{c}^* = \frac{[\boldsymbol{ab}]}{\upsilon},}$$

где $(\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c})$ – (**векторный**) **базис пространственной** (**прямой**) **решетки**,

$\upsilon = (\boldsymbol{a}[\boldsymbol{bc}])$ – объем элементарной ячейки прямой решетки.

Векторы прямой решетки: $\boldsymbol{R} = m\boldsymbol{a} + n\boldsymbol{b} + p\boldsymbol{c}$ $(m, n, p$ – **целые числа**).

Векторы обратной решетки: $\boldsymbol{H} = h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^*$ $(h, k, l$ – **целые числа**).

Свойства векторного базиса обратной решетки:

$(\boldsymbol{a}^*\boldsymbol{b}) = (\boldsymbol{a}^*\boldsymbol{c}) = 0$ – вектор $\boldsymbol{a}^*$ перпендикулярен к плоскости, в которой лежат вектора $\boldsymbol{b}$ и $\boldsymbol{c}$;

$(\boldsymbol{b}^*\boldsymbol{a}) = (\boldsymbol{b}^*\boldsymbol{c}) = 0$ – вектор $\boldsymbol{b}^*$ перпендикулярен к плоскости, в которой лежат вектора $\boldsymbol{a}$ и $\boldsymbol{c}$;

$(\boldsymbol{c}^*\boldsymbol{a}) = (\boldsymbol{c}^*\boldsymbol{b}) = 0$ – вектор $\boldsymbol{c}^*$ перпендикулярен к плоскости, в которой лежат вектора, $\boldsymbol{a}$ и $\boldsymbol{b}$;

$(\boldsymbol{a}^*\boldsymbol{a}) = (\boldsymbol{b}^*\boldsymbol{b}) = (\boldsymbol{c}^*\boldsymbol{c}) = 1.$

Введя обозначения: $\boldsymbol{a}_i \in (\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}), \boldsymbol{a}_j^* \in (\boldsymbol{a}^*, \boldsymbol{b}^*, \boldsymbol{c}^*)$; $i, j = 1, 2, 3,$ получим:

$$\boxed{(\boldsymbol{a}_i\boldsymbol{a}_j^*) = \delta_{ij} = \begin{cases} 1, i = j \\ 0, i \neq j \end{cases}}$$ – символ Кронекера.

2.4. Обратная решетка и её свойства

В качестве определения **векторного базиса обратной решетки** $(\boldsymbol{a}^*, \boldsymbol{b}^*, \boldsymbol{c}^*)$ могут быть взяты симметричные соотношения: $\left(\boldsymbol{a}_i \boldsymbol{a}_j^*\right) = \delta_{ij}$. Как видим, **базисы прямой и обратной решеток** являются **взаимно обратными**:

$$\boxed{\boldsymbol{a} = \frac{[\boldsymbol{b}^* \boldsymbol{c}^*]}{\upsilon^*}, \boldsymbol{b} = \frac{[\boldsymbol{c}^* \boldsymbol{a}^*]}{\upsilon^*}, \boldsymbol{c} = \frac{[\boldsymbol{a}^* \boldsymbol{b}^*]}{\upsilon^*},}$$

при этом $\upsilon^* = (\boldsymbol{a}^*[\boldsymbol{b}^* \boldsymbol{c}^*])$ – объем элементарной ячейки обратной решетки.

Покажем взаимную обратность объемов элементарных ячеек прямой υ и обратной υ^* решеток. Для этого воспользуемся взаимосвязью базисов прямой и обратной решеток:

$$\upsilon^* = (\boldsymbol{a}^*[\boldsymbol{b}^* \boldsymbol{c}^*]) = \frac{1}{\upsilon}[\boldsymbol{bc}] \cdot [\boldsymbol{b}^* \boldsymbol{c}^*],$$

и математическим соотношением: $[\boldsymbol{qr}] \cdot [\boldsymbol{st}] = (\boldsymbol{qs})(\boldsymbol{rt}) - (\boldsymbol{qt})(\boldsymbol{rs})$.

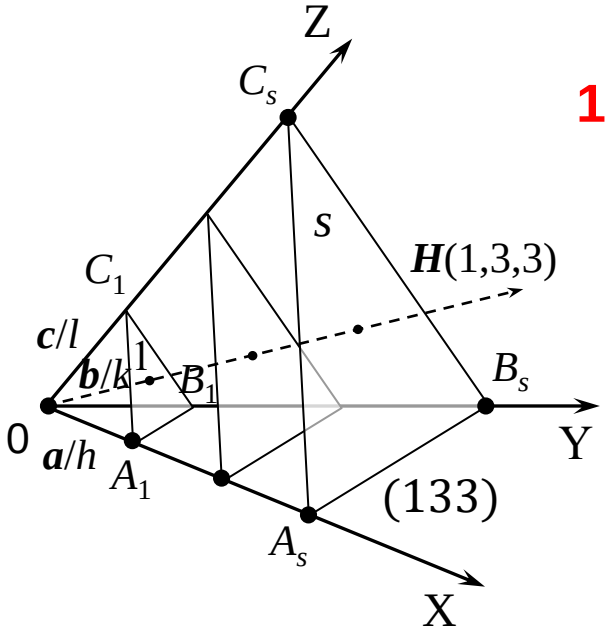
В результате получим:

$$\upsilon^* = \frac{1}{\upsilon}[\boldsymbol{b}^* \boldsymbol{c}^*] \cdot [\boldsymbol{bc}] = \frac{1}{\upsilon}\left((\boldsymbol{b}^* \boldsymbol{b})(\boldsymbol{c}^* \boldsymbol{c}) - (\boldsymbol{b}^* \boldsymbol{c})(\boldsymbol{c}^* \boldsymbol{b})\right) = \frac{1}{\upsilon},$$

$$\boxed{\upsilon^* = \frac{1}{\upsilon}.}$$

2.4. Обратная решетка и её свойства

Взаимосвязь вектора обратной решетки и узловой плоскости



1. Вектор обратной решетки с координатами (h,k,l)

$$\boldsymbol{H}(h,k,l) = h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^*$$

перпендикулярен узловым плоскостям прямой решетки с индексами Миллера (hkl):

$$\boxed{\boldsymbol{H}(h,k,l) \perp (hkl).}$$

Покажем, что вектор $\boldsymbol{H}(h,k,l)$ перпендикулярен двум некомпланарным векторам $\boldsymbol{A}_s\boldsymbol{B}_s$ и $\boldsymbol{A}_s\boldsymbol{C}_s$, лежащим в s-ой ($s = r$) узловой плоскости (hkl).

В соответствии с определением индексов Миллера:

$$h = \frac{r}{m} = \frac{s}{(OA_s/a)}, \qquad k = \frac{r}{n} = \frac{s}{(OB_s/b)}, \qquad l = \frac{r}{p} = \frac{s}{(OC_s/c)},$$

и свойствами базисов прямой и обратной решеток $(\boldsymbol{a}_i\boldsymbol{a}_j^*) = \delta_{ij}$ получим:

$$\boldsymbol{A}_s\boldsymbol{B}_s = \boldsymbol{OB}_s - \boldsymbol{OA}_s = s\boldsymbol{b}/k - s\boldsymbol{a}/h,$$

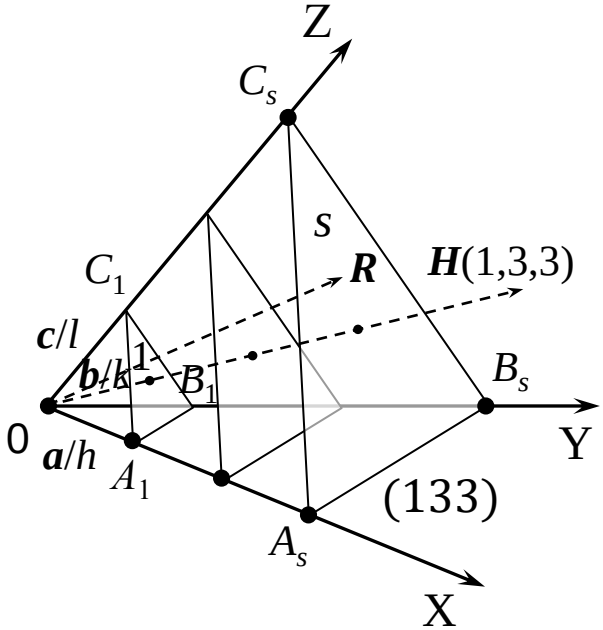
$$\boldsymbol{A}_s\boldsymbol{C}_s = \boldsymbol{OC}_s - \boldsymbol{OA}_s = s\boldsymbol{c}/l - s\boldsymbol{a}/h.$$

$$\boldsymbol{H}(h,k,l)\cdot\boldsymbol{A}_s\boldsymbol{B}_s = (h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^*)\cdot(s\boldsymbol{b}/k - s\boldsymbol{a}/h) = s - s = 0,$$

$$\boldsymbol{H}(h,k,l)\cdot\boldsymbol{A}_s\boldsymbol{C}_s = (h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^*)\cdot(s\boldsymbol{c}/l - s\boldsymbol{a}/h) = s - s = 0.$$

2.4. Обратная решетка и её свойства

Взаимосвязь вектора обратной решетки и узловой плоскости



2. Модуль вектора обратной решетки с координатами (h,k,l):

$$\boldsymbol{H}(h,k,l) = h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^*$$

равен обратной величине межплоскостного расстояния $d_{(hkl)}$ **для семейства узловых плоскостей с индексами Миллера** (hkl):

$$\boxed{|\boldsymbol{H}(h,k,l)| \equiv H(h,k,l) = \frac{1}{d_{(hkl)}}.}$$

В соотв. с рис. запишем для <u>любого</u> узла $[[m_s n_s p_s]]$ s-ой узловой плоскости семейства плоскостей (hkl) проекцию вектора $\boldsymbol{R}(m_s, n_s, p_s)$ прямой решетки на нормаль $\boldsymbol{H}(h,k,l)$ к этой плоскости и воспользуемся уравнением s-ой узловой плоскости семейства плоскостей (hkl) в целых числах ($hm_s + kn_s + lp_s = s$):

$$\boldsymbol{R}(m_s, n_s, p_s) \cdot \boldsymbol{H}(h,k,l)/H(h,k,l) = sd_{(hkl)},$$

$$(m_s\boldsymbol{a} + n_s\boldsymbol{b} + p_s\boldsymbol{c}) \cdot (h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^*) = sd_{(hkl)}H(h,k,l),$$

$$m_s h + n_s k + p_s l = s = sd_{(hkl)}H(h,k,l),$$

$$\underline{H(h,k,l) = 1/d_{(hkl)}.}$$

2.4. Обратная решетка и её свойства

Квадратичная форма примитивной пространственной решетки

Выразим межплоскостное расстояние $d_{(hkl)}$ для семейства параллельных узловых плоскостей через его индексы Миллера (hkl) и параметры элементарной ячейки a, b, c и α, β, γ. Т.е. запишем **квадратичную форму решетки** для семейства плоскостей (hkl) через вектор обратной решетки $\boldsymbol{H}(h,k,l)$:

$$\left(1/d_{(hkl)}\right)^2 = \boldsymbol{H}^2(h,k,l) = (h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^*)^2 =$$

$$= h^2\boldsymbol{a}^{*2} + k^2\boldsymbol{b}^{*2} + l^2\boldsymbol{c}^{*2} + 2hk(\boldsymbol{a}^*\boldsymbol{b}^*) + 2hl(\boldsymbol{a}^*\boldsymbol{c}^*) + 2kl(\boldsymbol{b}^*\boldsymbol{c}^*).$$

Выразим базис обратной решетки через базис прямой решетки, воспользовавшись определением обратной решетки:

$$\boldsymbol{a}^{*2} = (1/v)^2[\boldsymbol{bc}]^2,\ \boldsymbol{b}^{*2} = (1/v)^2[\boldsymbol{ca}]^2,\ \boldsymbol{c}^{*2} = (1/v)^2[\boldsymbol{ab}]^2,$$

и математическим соотношением $[\boldsymbol{qr}]\cdot[\boldsymbol{st}] = (\boldsymbol{qs})(\boldsymbol{rt}) - (\boldsymbol{qt})(\boldsymbol{rs})$:

$$(\boldsymbol{a}^*\boldsymbol{b}^*) = (1/v)^2[\boldsymbol{bc}]\cdot[\boldsymbol{ca}] = (1/v)^2\{(\boldsymbol{bc})(\boldsymbol{ca}) - (\boldsymbol{ba})\boldsymbol{c}^2\}.$$

В результате в общем случае триклинной ($a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$) решетки получим:

$$\boxed{\begin{gathered}\left(1/d_{(hkl)}\right)^2 = (1/v)^2\{s_{11}h^2 + s_{22}k^2 + s_{33}l^2 + 2s_{12}hk + 2s_{13}hl + 2s_{23}kl\},\\ s_{11} = b^2c^2\sin^2\alpha, \qquad s_{12} = abc^2(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma),\\ s_{22} = a^2c^2\sin^2\beta, \qquad s_{13} = ab^2c(\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta),\\ s_{33} = a^2b^2\sin^2\gamma, \qquad s_{23} = a^2bc(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha).\end{gathered}}$$

2.4. Обратная решетка и её свойства

Объем элементарной ячейки

Выразим объем элементарной ячейки через ее параметры: a, b, c и α, β, γ.

Объем элементарной ячейки равен смешанному произведению базисных векторов:

$$\upsilon = (\boldsymbol{a}[\boldsymbol{bc}]).$$

Раскроем квадрат этого выражения, воспользовавшись математическими соотношениями $[\boldsymbol{qr}] \cdot [\boldsymbol{st}] = (\boldsymbol{qs})(\boldsymbol{rt}) - (\boldsymbol{qt})(\boldsymbol{rs}) \Rightarrow [\boldsymbol{qr}]^2 = \boldsymbol{q}^2\boldsymbol{r}^2 - (\boldsymbol{qr})^2$ и $\big[\boldsymbol{q}[\boldsymbol{rs}]\big] = \boldsymbol{r}(\boldsymbol{qs}) - \boldsymbol{s}(\boldsymbol{qr})$:

$$\upsilon^2 = (\boldsymbol{a}[\boldsymbol{bc}])^2 = \boldsymbol{a}^2[\boldsymbol{bc}]^2 - \big[\boldsymbol{a}[\boldsymbol{bc}]\big]^2 =$$
$$= \boldsymbol{a}^2\boldsymbol{b}^2\boldsymbol{c}^2 - \boldsymbol{a}^2(\boldsymbol{bc})^2 - \boldsymbol{b}^2(\boldsymbol{ac})^2 - \boldsymbol{c}^2(\boldsymbol{ab})^2 + 2(\boldsymbol{ab})(\boldsymbol{ac})(\boldsymbol{bc}).$$

В результате в общем случае триклинной ($a \neq b \neq c,\ \alpha \neq \beta \neq \gamma$) решетки получим:

$$\boxed{\upsilon = abc(1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)^{1/2}.}$$

В частном случае ромбической системы ($a \neq b \neq c,\ \ \alpha = \beta = \gamma = 90°$):

$$\left(1/d_{(hkl)}\right)^2 = (h/a)^2 + (k/b)^2 + (l/c)^2,$$
$$\underline{\upsilon = abc}.$$

§3. Основные понятия симметрии кристаллической решетки

3.1. Операции и элементы симметрии

Симметрия – **свойство бесконечного пространства или его конечной области** (**объекта**) (например, полей физических величин, кристаллического пространства и т.д.) **совмещаться самим с собой** после выполнения так называемых **операций** (**преобразований**) **симметрии**.

Операция симметрии – это **преобразование объекта, при котором он совмещается сам с собой**, – **повороты, отражения, инверсии, параллельные переносы**, либо комбинации этих операций.

Это означает, что в симметричном объекте есть равные (совместимые) части. При таком преобразовании расстояния между соответствующими точками объекта не меняются (ортогональное или изометрическое преобразование).

Элемент симметрии – **геометрический образ**, с помощью которого можно осуществить **операцию симметрии** – ось поворота, плоскость отражения, центр инверсии, вектор параллельного переноса).

Сочетания операций симметрии в общем случае генерируют новые операции симметрии.

Произведением (**умножением**) **операций симметрии** называется преобразование, при котором сначала выполняется первое преобразование, а затем над полученным результатом выполняется второе преобразование.

3.2. Понятие группы операций симметрии

Множество (совокупность) элементов $\{\hat{g}_1, \hat{g}_2, \ldots, \hat{g}_n\}$ (в том числе операций симметрии) **называется группой** (G), **если выполняются групповые аксиомы (правила):**

1) в группе определено **групповое действие** – **закон умножения** (композиции) так, что произведение любой пары элементов группы G есть элемент, принадлежащий той же группе (замкнутость группы):

$$\hat{g}_i\hat{g}_j = \hat{g}_k \in G \text{ (в общем случае } \hat{g}_i\hat{g}_j \neq \hat{g}_j\hat{g}_i \text{);}$$

2) для любых элементов группы умножение **ассоциативно**:

$$\hat{g}_i(\hat{g}_j\hat{g}_k) = (\hat{g}_i\hat{g}_j)\hat{g}_k;$$

3) существует **единичный элемент** $\hat{e} \in G$ такой, что для любого $\hat{g}_i \in G$

$$\hat{e}\hat{g}_i = \hat{g}_i\hat{e} = \hat{g}_i;$$

4) для любого элемента $\hat{g}_i \in G$ существует **обратный ему элемент** $\hat{g}_i^{-1}$, такой что

$$\hat{g}_i\,\hat{g}_i^{-1} = \hat{g}_i^{-1}\,\hat{g}_i = \hat{e}.$$

Из аксиом, в частности, следует, что

$$(\hat{g}_i\hat{g}_j)^{-1} = \hat{g}_j^{-1}\,\hat{g}_i^{-1}.$$

Число элементов n в группе G, называется **порядком группы**.

Генераторы группы – минимальный набор элементов группы, из которых можно при помощи умножения получить все остальные элементы.

§4. Точечные группы симметрии

Точечная группа симметрии – группа операций симметрии, которые оставляют на месте по крайней мере одну точку объекта (описывает внешнюю форму конечных тел – **огранку кристаллов**, определяет **симметрию макроскопических свойств тела** и описывает **симметрию пространства в точке**).

Операции симметрии точечных групп (**закрытые операции симметрии**):

- **повороты** на $360°/n$ вокруг осей симметрии **порядка** $n = 1,2,3,4,6$ $(\hat{L}_n, \hat{C}_n, \hat{n})$,
- **зеркальное отражение** в плоскости симметрии $(\hat{P}, \hat{\sigma}, \hat{m})$,
- **инверсия** (отражение в точке – симметрия относительно точки) $(\hat{C}, \hat{I}, \hat{\bar{1}})$,
- **инверсионные повороты** (сочетание поворота и инверсии) $(\hat{L}_{in}, \hat{\bar{n}})$ или **зеркальные повороты** (сочетание поворота и отражения) $(\hat{L}_{sn}, \hat{S}_n)$.

Элементы симметрии точечных групп:

- поворотные оси симметрии (L_n, C_n, n),
- зеркальная плоскость симметрии (P, σ, m),
- центр симметрии (инверсии) $(C, I, \bar{1})$,
- инверсионные $(L_{in}, \bar{n})$ или зеркальные (L_{sn}, S_n) оси симметрии.

Точечная группа симметрии определяется <u>группой элементов симметрии, проходящих через точку</u>.

Генераторы группы – основные порождающие группу операции симметрии. В международных обозначениях точечных групп – символы генераторов групп.

Точечные группы симметрии называются также **кристаллографическими классами симметрии** (всего существует 32 класса).

§4. Точечные группы симметрии

Системы обозначений элементов точечной симметрии (Браве, Шёнфлиса и Германа-Могена – международная)

Система обозначений	Основные элементы точечной симметрии						
	Поворотные оси симметрии n – порядок оси симметрии					Центр симметрии	Зеркальная плоскость
Браве	L_n					C	P
	$L_1 = e$	L_2	L_3	L_4	L_6		
Шёнфлиса	C_n					I	σ
	$C_1 = e$	C_2	C_3	C_4	C_6		
Германа – Могена	n					$\bar{1}$	m
	1	2	3	4	6		

Огюст Браве́

(23.08.1811 — 30 .03.1863)

Французский физик и один из основателей кристаллографии

Положил начало геометрической теории структуры кристаллов, найдя в 1848 году основные виды пространственных решёток – решёток Браве

Артур Мориц Шёнфлис

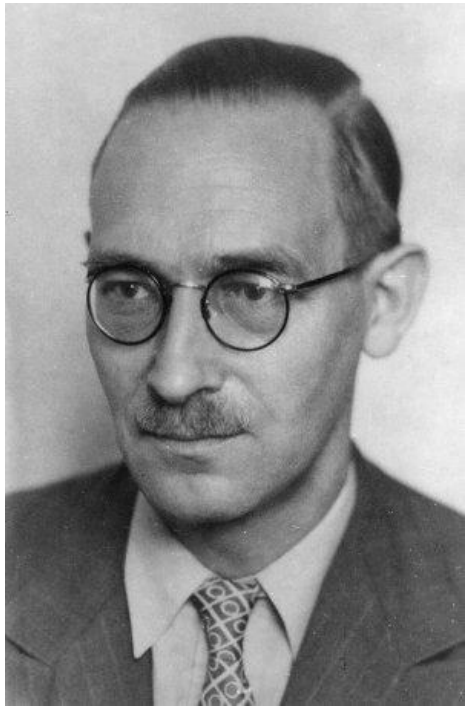
(17.04.1853 — 27.05.1928)

Немецкий математик

Работы о применении теории групп в кристаллографии и в области топологии.
Вывел 230 пространственных групп.
Предложил систему обозначений точечных групп (символы Шёнфлиса)

Шарль Моген
(1878 – 1958)
Французский кристаллограф и минералог

Предложил в 1931 г. кристаллографическую систему обозначения групп, основанную на символах их элементов симметрии

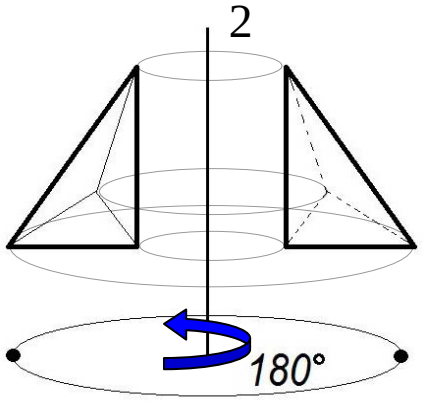


Карл Герман
(1898 – 1961)
Немецкий кристаллограф

Составитель первого «банка» рентгеноструктурных данных. Соавтор современной кристаллографической системы обозначений групп и элементов симметрии

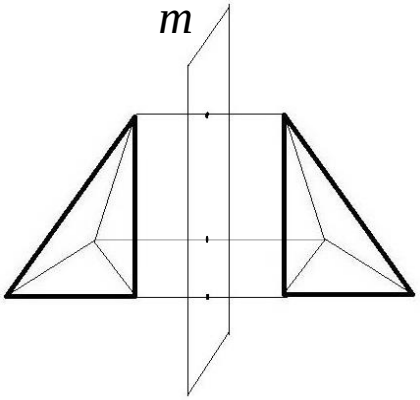
§4. Точечные группы симметрии

4.1. Основные операции симметрии



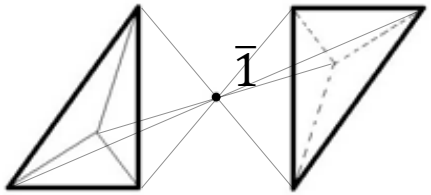
Поворот вокруг оси симметрии
$(n = 2)$

n – **Порядок оси симметрии**
$(\hat{L}_n, \hat{C}_n, \hat{n})$;
элементарный угол поворота
$\propto_n = {}^{360°}/_n, n = 1, 2, 3, 4, 6$;
кратность операции $k = n$:
$\hat{n}^n = \hat{1}$.



Отражение в плоскости

m – **Зеркальная плоскость симметрии**
$(\hat{P}, \hat{\sigma}, \hat{m})$;
кратность операции $k = 2$:
$\hat{m}^2 = \hat{1}$.



Отражение в точке (инверсия)

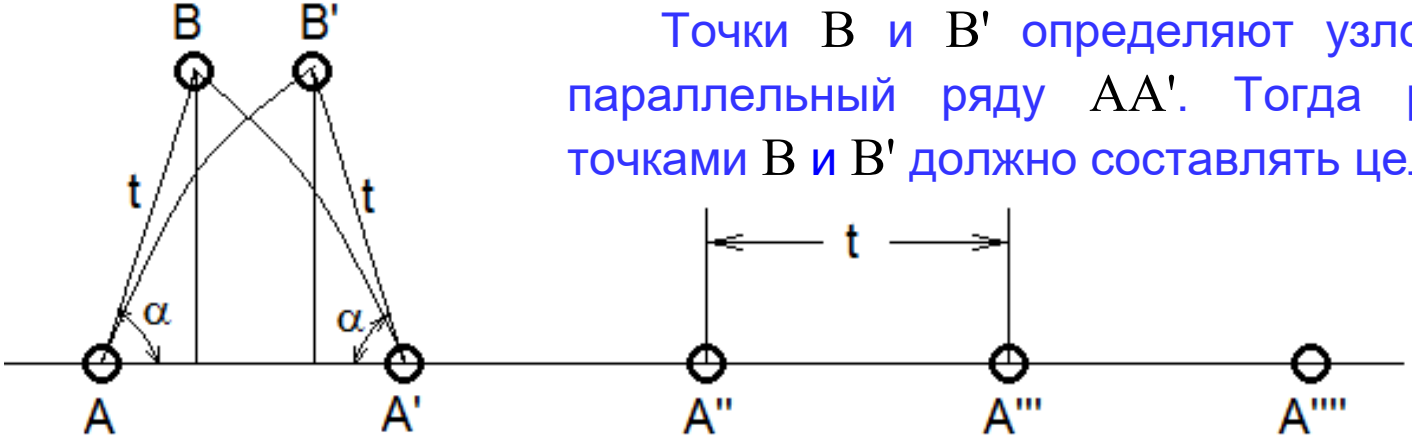
$\bar{1}$ – **Центр инверсии (симметрии)**
$(\hat{C}, \hat{I}, \hat{\bar{1}})$;
кратность операции $k = 2$:
$\hat{\bar{1}}^2 = \hat{1}$.

§4. Точечные группы симметрии

4.1. Основные операции симметрии

Ограничения на порядок оси симметрии в кристаллических решетках

Рассмотрим двумерную решетку один из узловых рядов которой – A, A', A'', A''', …. . Период трансляции вдоль этого ряда – t. Пусть ось симметрии порядка n ($\alpha = 360°/n$) проходит перпендикулярно плоскости рисунка в узловых точках ряда. Тогда точка A должна повторится в точке B', а точка A' – в точке B.



Точки B и B' определяют узловой ряд решетки, параллельный ряду AA'. Тогда расстояние между точками B и B' должно составлять целое число t, т.е. Nt.

$$t - 2t\cos\alpha = Nt,$$

$$\cos\alpha = (1 - N)/2,$$

$$-1 \le \cos\alpha \le 1,$$

$$-2 \le (1 - N) \le 2$$

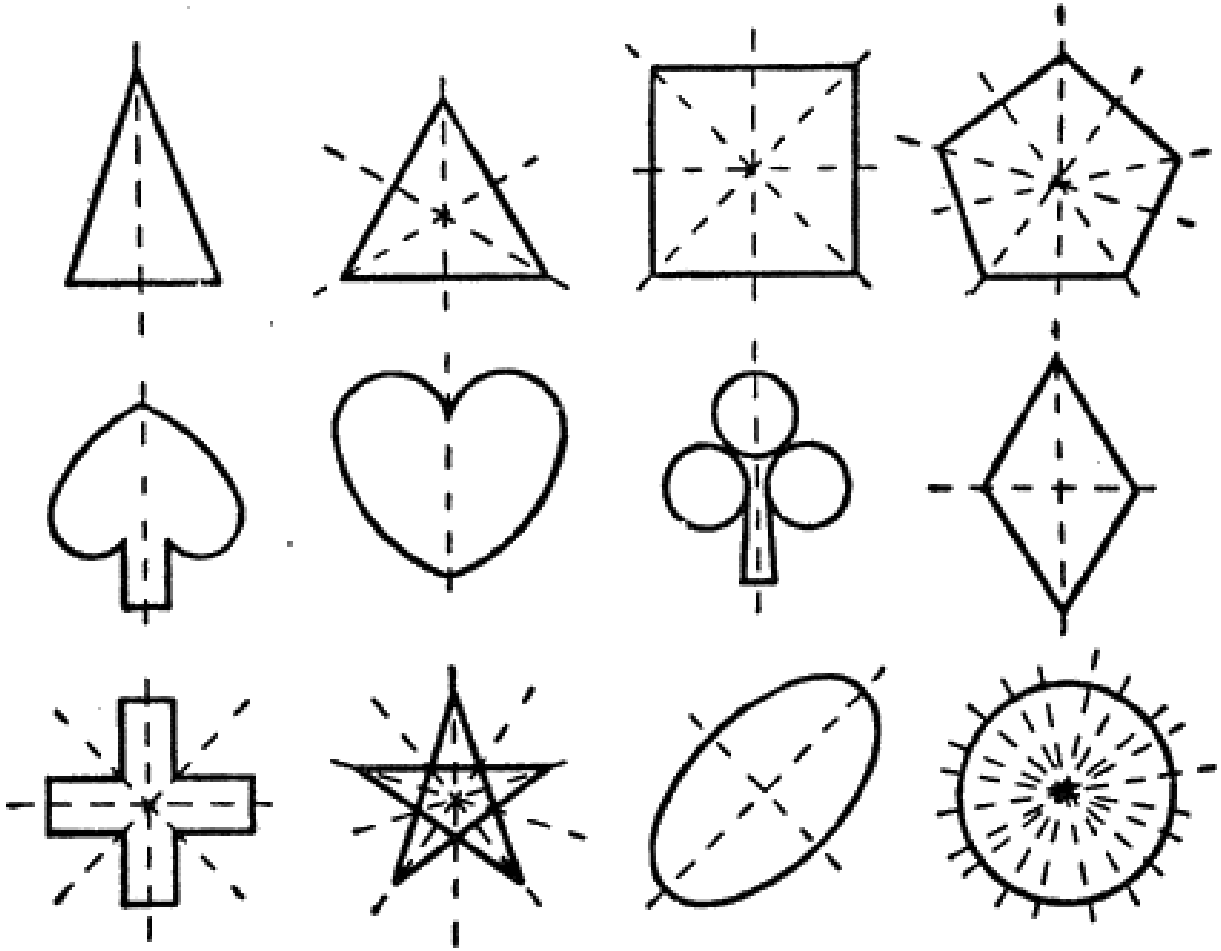
$$-1 \le N \le 3.$$

N	–1	0	1	2	3
cosα	1	0,5	0	–0,5	–1
α	0°	60°	90°	120°	180°
$n = 360°/\alpha$	1	6	4	3	2

Возможные решения соответствуют осям симметрии **первого**, **второго**, **третьего**, **четвертого** и **шестого** порядков.

§4. Точечные группы симметрии

4.1. Основные операции симметрии



§4. Точечные группы симметрии

4.1. Основные операции симметрии

Поворотных осей в природе полно!

§4. Точечные группы симметрии

4.1. Основные операции симметрии

В кристаллах нет осей порядков $n = 5$ **и** $n > 6$ **!!!**

Кальцит, $CaCO_3$
Кубич., *Fm*3*m*

Флюорит, CaF_2;
Орторомбич., *Pbnm*

Альмандин, $Fe_3Al_2[SiO_4]_3$;
Кубич., *Ia*3*d*

4.2. Системы обозначений элементов точечной симметрии (Браве, Шёнфлиса и Германа-Могена – международная)

Система обозначений	Основные элементы точечной симметрии						
	Поворотные оси симметрии n – порядок оси симметрии					Центр симметрии	Зеркальная плоскость
Браве	L_n					C	P
	$L_1 = e$	L_2	L_3	L_4	L_6		
Шёнфлиса	C_n					I	σ
	$C_1 = e$	C_2	C_3	C_4	C_6		
Германа – Могена	n					$\bar{1}$	m
	1	2	3	4	6		

4.3. Операции инверсионного и зеркального поворотов (несобственного вращения)

Основа обозначений для операций несобственного вращения:
по Герману-Могену – **инверсионный поворот**.

Инверсионный поворот – сочетание поворота и инверсии: $\hat{\bar{n}} = \hat{\bar{1}}\hat{n} = \hat{n}\hat{\bar{1}}$.
Обозначение по Браве и Герману-Могену: $\hat{L}_{in}, \hat{\bar{n}}$.

Система обозначений	**Составные элементы точечной симметрии**				
	Инверсионные оси симметрии n – **порядок оси симметрии**				
Браве	L_{in}				
	$L_{i1} = \mathrm{C}$	$L_{i2} = \mathrm{P}$	L_{i3}	L_{i4}	L_{i6}
Шёнфлиса	—				
	$S_2 = I$	$S_1 = \sigma$	S_6	S_4	S_3
Германа – Могена	$\bar{n}$				
	$\bar{1}$	$\bar{2} = m$	$\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{6}$

4.3. Операции инверсионного и зеркального поворотов (несобственного вращения)

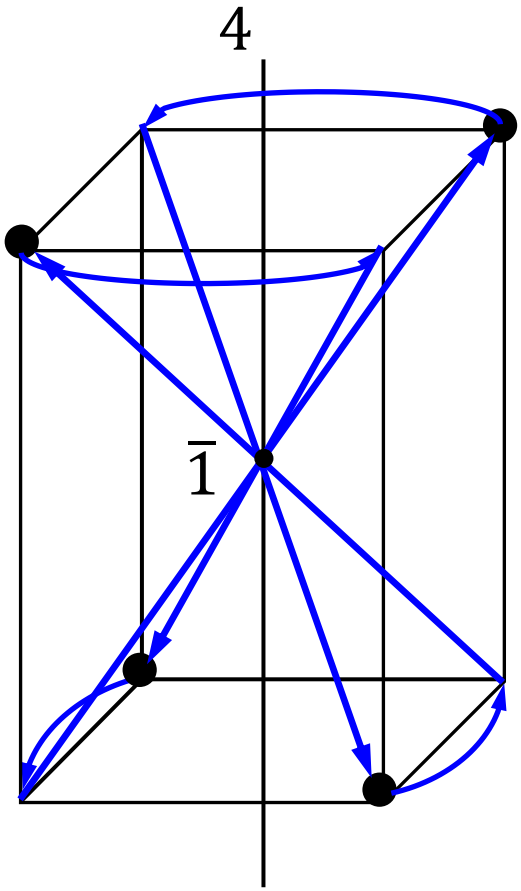
Основа обозначений для операций несобственного вращения:
по Шёнфлису − зеркальный поворот.

Зеркальный поворот – сочетание поворота и отражения: $\hat{S}_n = \hat{\sigma}\hat{C}_n = \hat{C}_n\hat{\sigma}$.
Обозначение по Браве и Шенфлису: $\hat{L}_{sn}, \hat{S}_n$.

Система обозначений	**Составные элементы точечной симметрии**				
	Зеркальные оси симметрии n **– порядок оси симметрии**				
Браве	L_{sn}				
	$L_{s1} = \mathrm{P}$	$L_{s2} = \mathrm{C}$	L_{s3}	L_{s4}	L_{s6}
Шёнфлиса	S_n				
	$S_1 = \sigma$	$S_2 = I$	S_3	S_4	S_6
Германа – Могена	—				
	$\bar{2} = m$	$\bar{1}$	$\bar{6}$	$\bar{4}$	$\bar{3}$

4.3. Операции инверсионного и зеркального поворотов (несобственного вращения)

Операции инверсионного поворота – сочетание операций инверсии и поворота



$$\hat{\bar{4}} = \hat{\bar{1}}\hat{4}$$

По Герману-Могену:

$$\hat{\bar{n}} = \hat{\bar{1}}\hat{n} = \hat{n}\hat{\bar{1}}$$

$$\hat{\bar{1}} = \hat{\bar{1}}\hat{1} = \hat{\bar{1}}$$

$$\hat{\bar{2}} = \hat{\bar{1}}\hat{2} = \hat{m}$$

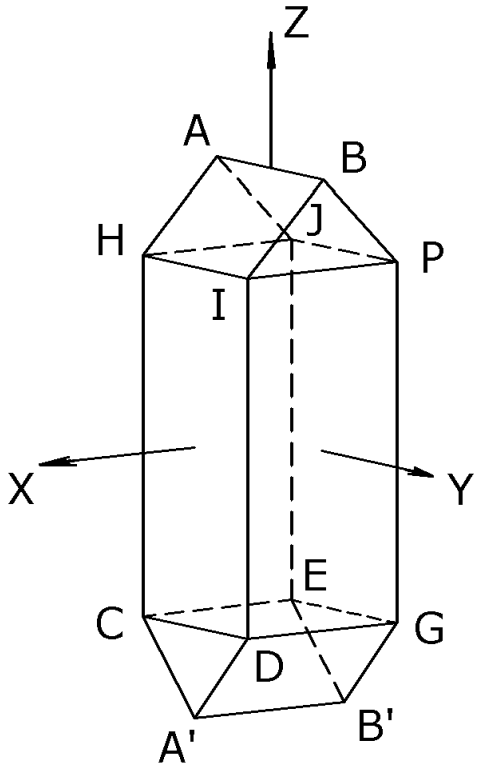
$$\hat{\bar{3}} = \hat{\bar{1}}\hat{3}$$

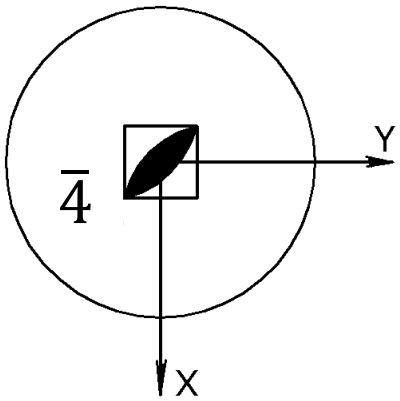
$$\hat{\bar{4}} = \hat{\bar{1}}\hat{4}$$

$$\hat{\bar{6}} = \hat{\bar{1}}\hat{6} = \hat{m}\hat{3}$$

4.3. Операции инверсионного и зеркального поворотов (несобственного вращения)

Операции инверсионного поворота – сочетание операций инверсии и поворота

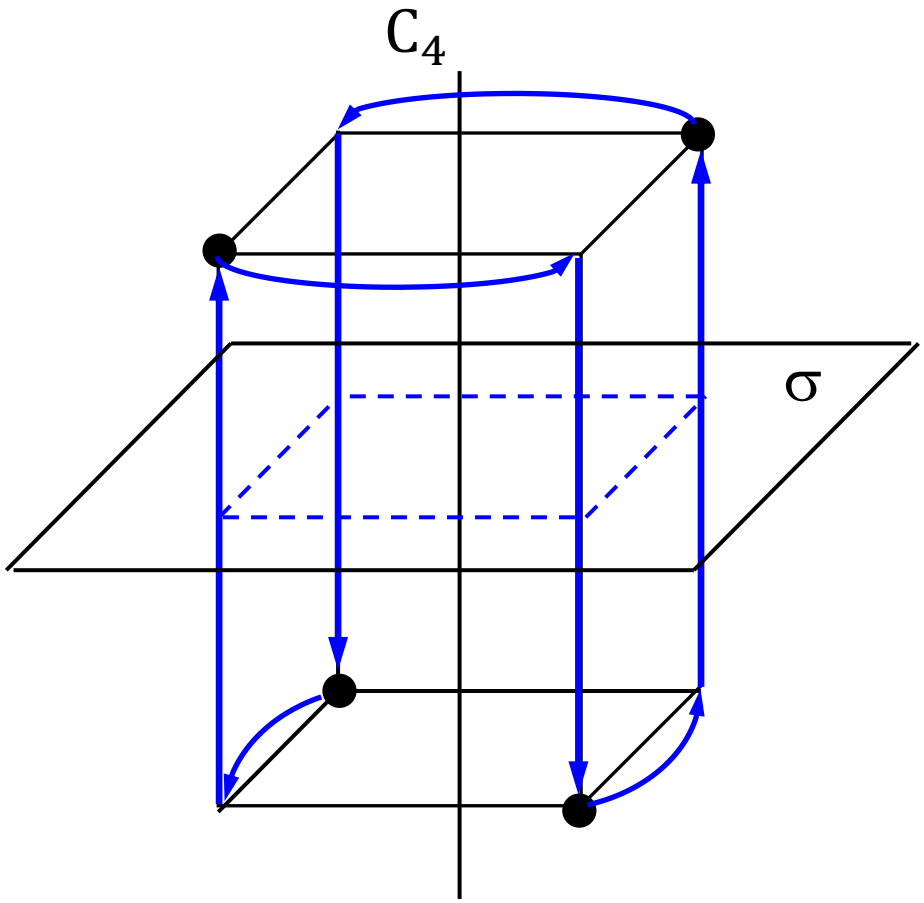




Инверсионно-поворотная ось симметрии 4-го порядка.

4.3. Операции инверсионного и зеркального поворотов (несобственного вращения)

Операции зеркального поворота –
сочетание операций зеркального отражения и поворота



По Шёнфлису:

$$\hat{S}_n = \hat{\sigma}\hat{C}_n = \hat{C}_n\hat{\sigma}$$

$$\hat{S}_1 = \hat{\sigma}\hat{C}_1 = \hat{\sigma} = \bar{2}$$

$$\hat{S}_2 = \hat{\sigma}\hat{C}_2 = \hat{I} = \bar{1}$$

$$\hat{S}_3 = \hat{\sigma}\hat{C}_3 = \bar{6}$$

$$\hat{S}_4 = \hat{\sigma}\hat{C}_4 = \bar{4}$$

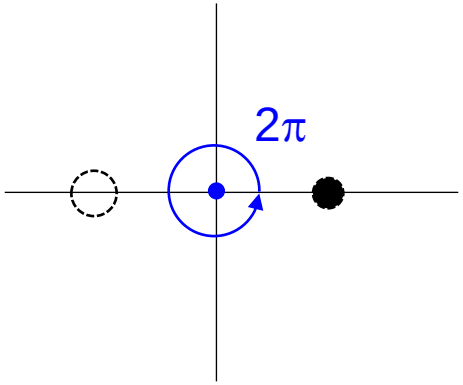
$$\hat{S}_6 = \hat{\sigma}\hat{C}_6 = \bar{3}$$

$\hat{S}_4 = \hat{\sigma}\hat{C}_4 = \hat{\bar{4}}$ – эквивалента операции инверсионного поворота !!!

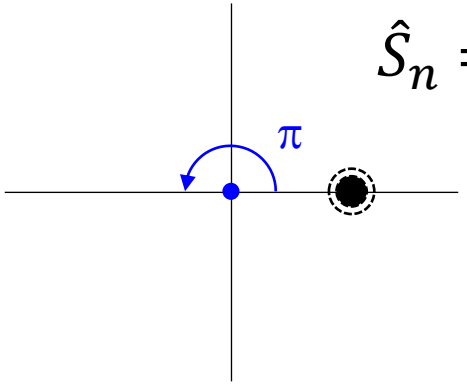
4.3. Операции инверсионного и зеркального поворотов (несобственного вращения)

Элементы симметрии – **инверсионные** или **зеркальные оси**

$$\hat{\bar{n}} = \hat{\bar{1}}\hat{n} = \hat{n}\hat{\bar{1}}$$

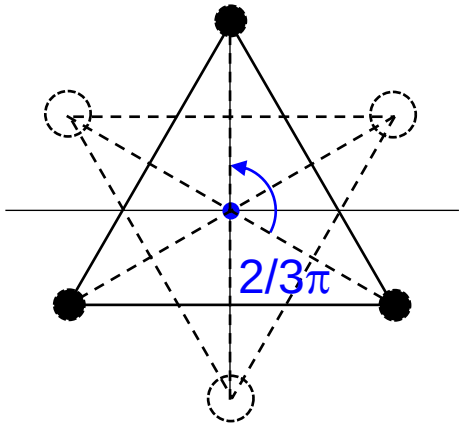


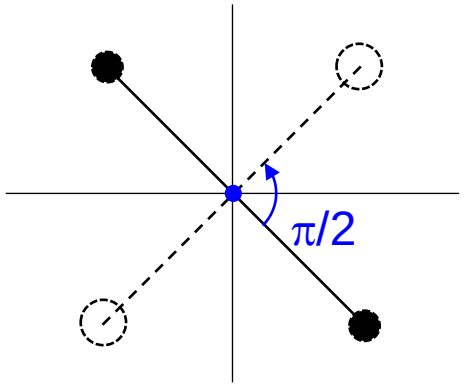
$$\hat{S}_n = \hat{\sigma}\hat{C}_n = \hat{C}_n\hat{\sigma}$$

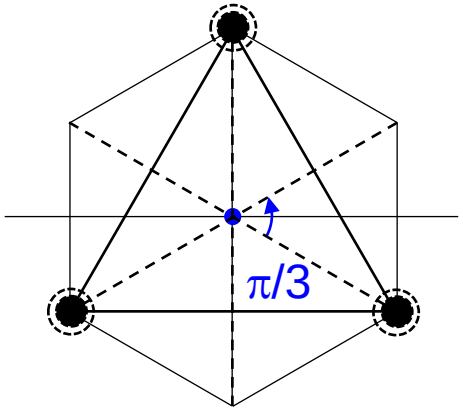


$\hat{L}_{i1} = \hat{C}$, $\hat{S}_2 = \hat{I}, \hat{\bar{1}}$

$\hat{L}_{i2} = \hat{P}$, $\hat{S}_1 = \hat{\sigma}$, $\hat{\bar{2}} = \hat{m}$







$\hat{L}_{i3}$, $\hat{S}_6$, $\hat{\bar{3}} \ni \hat{3}, \hat{\bar{1}}$

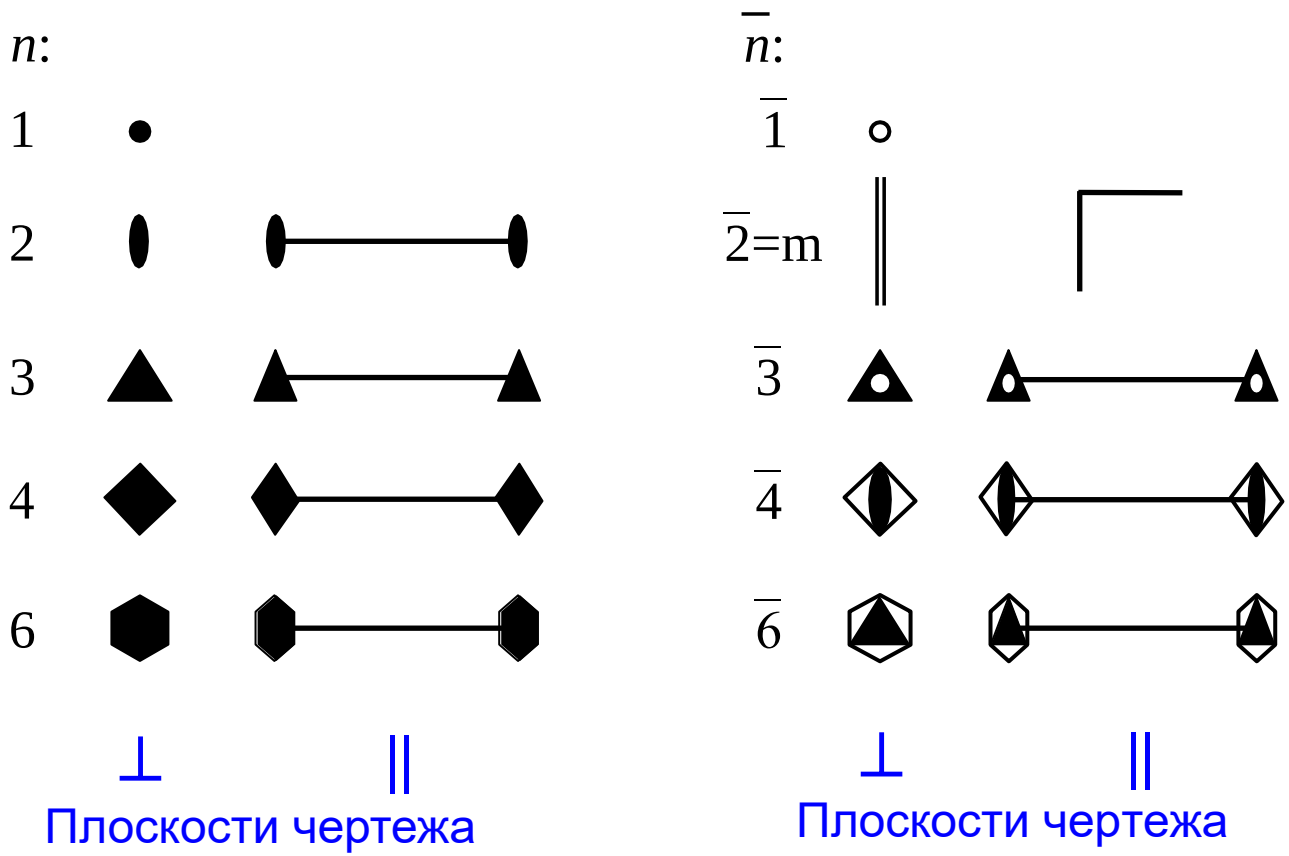
$\hat{L}_{i4}$, $\hat{S}_4$, $\hat{\bar{4}} \ni \hat{2}$

$\hat{L}_{i6}$, $\hat{S}_3$, $\hat{\bar{6}} \ni \hat{3}, \hat{m}$

4.4. Графические обозначения элементов симметрии

Поворотные (n) и инверсионные ($\bar{n}$) оси, центр симметрии ($\bar{1}$) и плоскость зеркального отражения (m)

(международное обозначение)



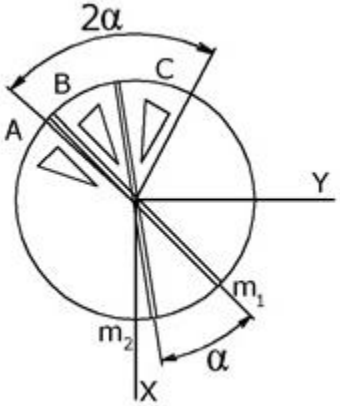
4.4. Графические обозначения элементов симметрии

Элемент симметрии	Обозначение		Изображение в проекции на плоскость	
	Браве	между-народ-ное	параллельно плоскости проекции	перпендику-лярно плос-кости про-екции
Центр симметрии	C	1	C	•
Плоскость сим-метрии	P	m		‖ ═ ⁄⁄
Оси симметрии:	L_n			
второго порядка	L_2	2		
третьего порядка	L_3	3		
четвёртого порядка	L_4	4		
шестого порядка	L_6	6		
Инверсионные оси:	L_i			
четвёртого порядка	L_{i4}	$\bar{4}$		
шестого порядка	L_{i6}	$\bar{6}$		

4.5. Правила сочетания элементов точечной симметрии

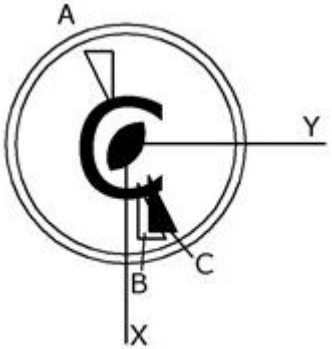
Взаимное расположение элементов точечной симметрии <u>в кристаллах</u> не может быть произвольным !!!

Правила



1. Линия пересечения двух плоскостей симметрии является осью симметрии, порядок которой (n = 1, 2, 3, 4, 6) определяется удвоенным углом α между плоскостями – $n = 360°/2\alpha = 180°/\alpha$. Возможные значения угла α:

$$\alpha = 180°/n = 180°, 90°, 60°, 45°, 30°.$$



2. Если перпендикулярно плоскости симметрии проходит ось симметрии четного порядка (2, 4, 6) **, то точка пересечения оси и плоскости является центром инверсии** (симметрии).

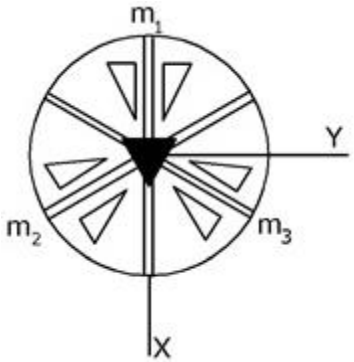
Справедливо также обратное правило:

2а. Если на оси симметрии четного порядка находится центр симметрии (инверсии), то перпендикулярно этой оси через центр симметрии проходит плоскость симметрии.

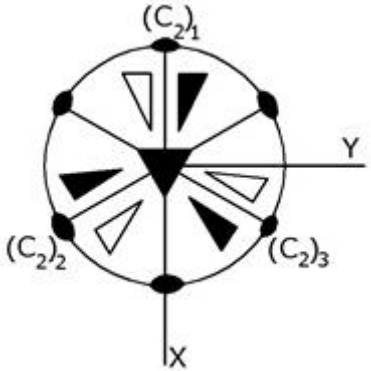
4.5. Правила сочетания элементов точечной симметрии

Правила:

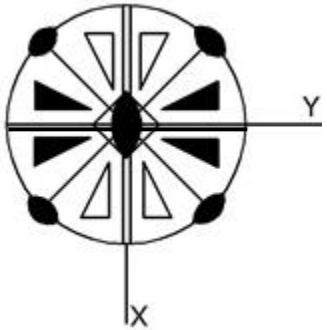
3. Если вдоль оси симметрии порядка n проходит плоскость симметрии, то всего имеется n плоскостей симметрии, проходящих вдоль этой оси.



4. Если перпендикулярно оси симметрии порядка n проходит ось симметрии 2-го порядка, то всего имеется n осей симметрии 2-го порядка, перпендикулярных оси симметрии порядка n.



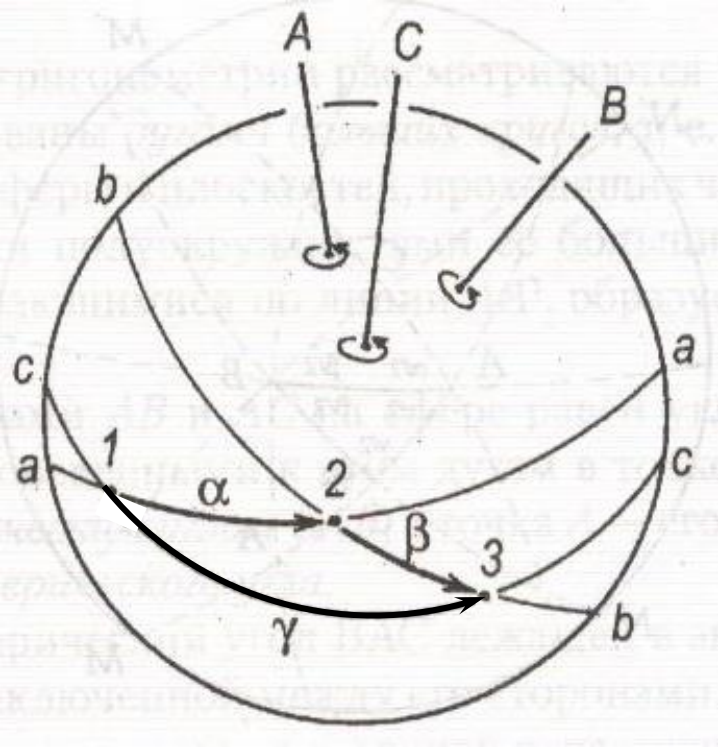
5. Если вдоль инверсионной оси симметрии четного порядка $(\bar{4}, \bar{6})$ проходит плоскость симметрии, то перпендикулярно этой оси по диагональным направлениям между плоскостями расположены оси симметрии 2-го порядка.



4.5. Правила сочетания элементов точечной симметрии

Правила:

6. Через точку пересечения двух осей симметрии проходит эквивалентная им третья ось.



Осевая теорема Эйлера

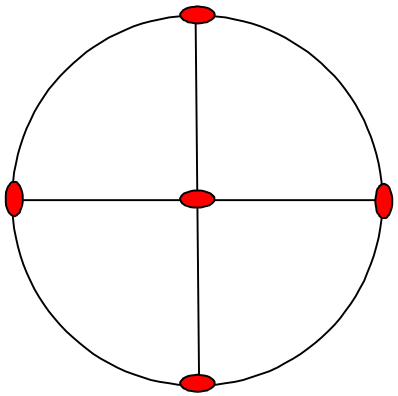
Суперпозиция двух поворотных или инверсионных **осей** n-го **порядка**, **приводит к возникновению** проходящей через точку их пересечения **третьей оси симметрии порядка** k **с элементарным углом поворота** $\propto_k$**, равным удвоенному углу** α **между исходными осями:** $\propto_k = 360°/k = 2\alpha$; возможные значения угла α: $\alpha = 180°/k = 180°, 90°, 60°, 45°, 30°$.

При этом результирующая ось окажется **поворотной**, если исходными являются две **одинаковые** оси (обе поворотные или обе инверсионные), и **инверсионной**, если порождающие оси **разные**.

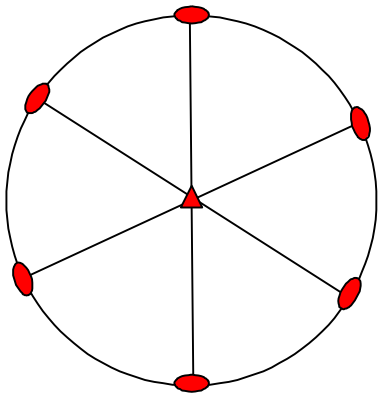
Ось A (угол поворота α) $\wedge$ Ось B (угол поворота β) = Ось C (угол поворота γ).

4.5. Правила сочетания элементов точечной симметрии

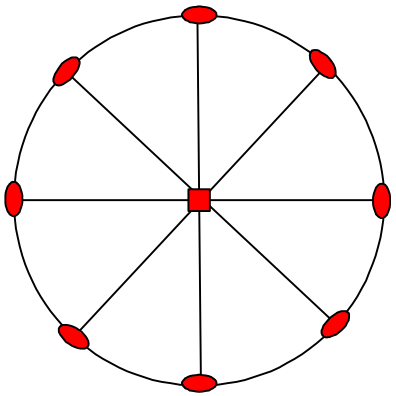
Возможные сочетания осей симметрии



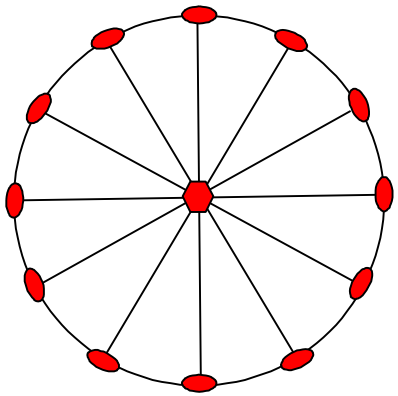
Взаимное расположение осей 222



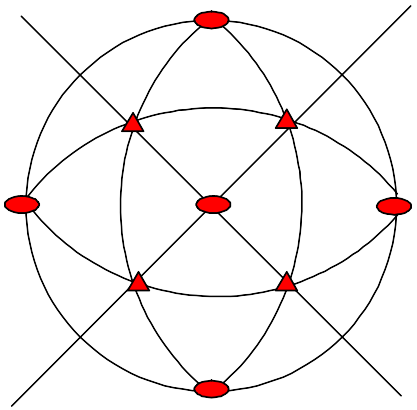
Взаимное расположение осей 322



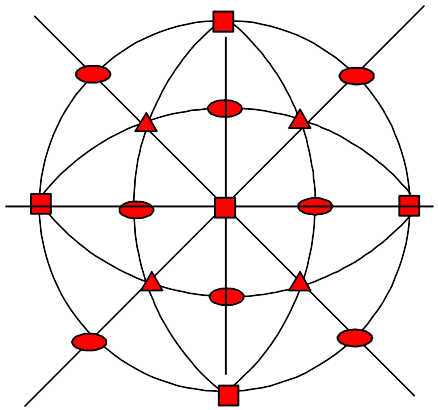
Взаимное расположение осей 422



Взаимное расположение осей 622



Взаимное расположение осей 233



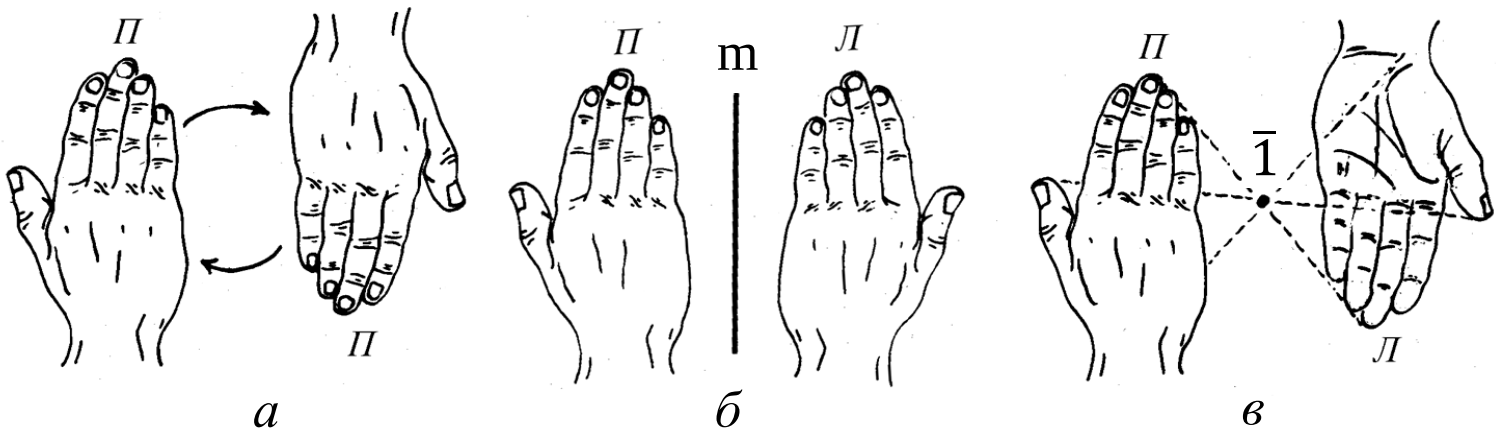
Взаимное расположение осей 234

Стереографические проекции осевых элементов симметрии

§4. Точечные группы симметрии

4.6. Классификация операций и групп точечной симметрии

В зависимости от характера преобразования различают элементы симметрии I и II родов



Операции точечной симметрии I рода связывают друг с другом **конгруэнтно равные,** т.е. совмещающиеся при наложении (вложении), фигуры: правые с правыми, левые с левыми – **операции поворота** (a).

Операции точечной симметрии II рода связывают друг с другом **зеркально равные (энантиоморфные)** фигуры – правые с левыми, левые с правыми – **операции** либо **зеркального отражения** ($б$) или **инверсии** ($в$), либо **зеркального** или **инверсионного поворота**.

§4. Точечные группы симметрии

4.6. Классификация операций и групп точечной симметрии

Точечные группы I рода – группы, содержащие **только операции точечной симметрии I рода** (операции **поворота**).

Эти группы описывают кристаллы, состоящие только из совместимо равных частей.

Точечные группы II рода – группы, содержащие **операции точечной симметрии II рода** (операции либо **инверсии** или **зеркального отражения**, либо **инверсионного** или **зеркального поворота**).

Эти группы описывают кристаллы, в которых есть зеркально равные части (но могут быть и совместимо равные части).

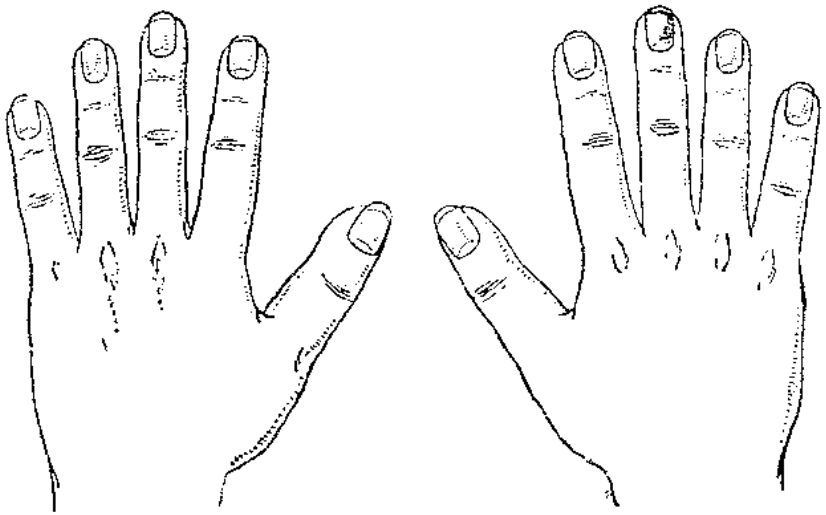
Зеркально равные (энантиоморфные) формы кристаллов

Кристаллы, описываемые группами точечной симметрии I рода, могут кристаллизоваться в двух **зеркально равных (энантиоморфных) формах**, условно называемых «**правой**» и «**левой**», каждая из них не содержит элементов симметрии II рода, но они **зеркально** равны друг другу.

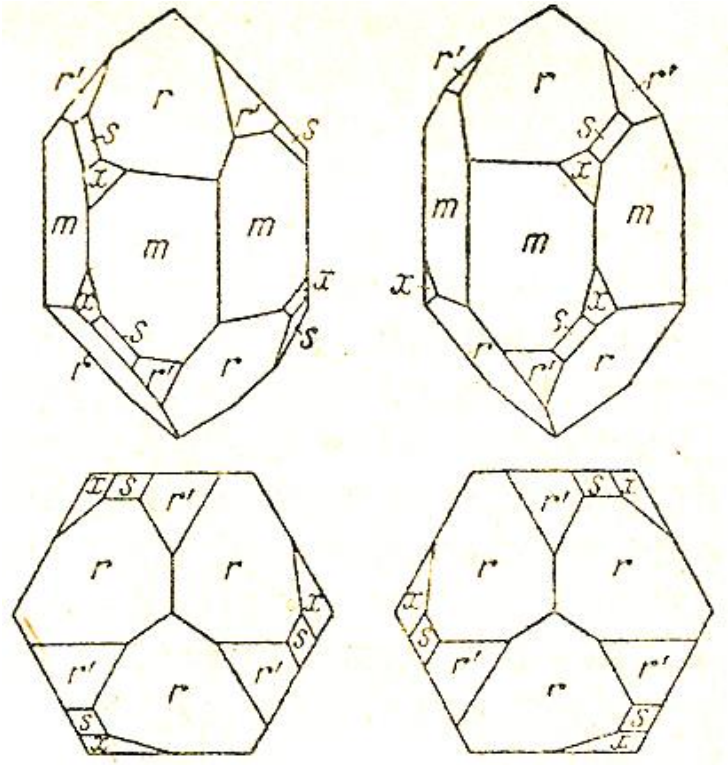
§4. Точечные группы симметрии

4.6. Классификация операций и групп точечной симметрии

Примеры зеркально равных (энантиоморфных) тел в природе



Левая и правая руки



Правый и левый кристаллы кварца. Одинаковыми буквами обозначены эквивалентные грани.

§5. Операции симметрии пространственных групп

Составные части пространственных групп (операции и элементы симметрии)

1. **Трансляции и параллельные переносы пространственной решетки**:
   - **трансляции** (координатные) – P,
   - **трансляции + параллельные переносы на доли трансляций** (координатные + «наклонные») – $C(A, B)$, I, F, R;
2. **Операции и элементы точечной симметрии (закрытые операции и элементы симметрии)**:
   - **поворотные оси** – 1, 2, 3, 4, 6,
   - **инверсионные оси** – $\bar{1}$, $\bar{2} = \mathrm{m}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$ («поворот + инверсия в точке») (**зеркальные оси** – $S_2 = I$, $S_1 = \sigma$, S_6, S_4, S_3 («поворот + отражение»));
3. **Комбинированные (открытые) операции и элементы симметрии**:
   - **винтовые оси** («поворот + параллельный перенос вдоль оси») – $2_1\,(2_{-1})$; $3_1, 3_2\,(3_{-1})$; 4_1, $4_2\,(4_{-2})$, $4_3\,(4_{-1})$; $6_1, 6_2, 6_3\,(6_{-3})$, $6_4\,(6_{-2})$, $6_5\,(6_{-1})$;
   - **плоскости скользящего отражения** («отражение + параллельный перенос на доли трансляций вдоль плоскости») – a, b, c, e, n, d.

Трансляции и параллельные переносы на доли трансляций решетки, а также комбинированные (открытые) операции симметрии могут существовать только в бесконечных периодических структурах (кристаллах).

§5. Операции симметрии пространственных групп

5.1. Основные операции симметрии пространственных групп

Операции точечной симметрии

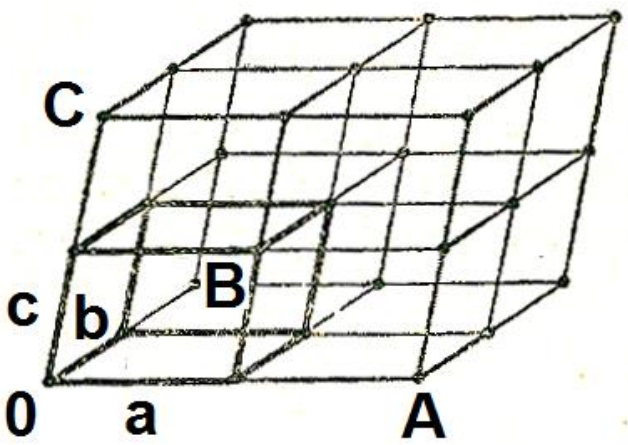
Поворот вокруг оси симметрии n ($\alpha_n = 360°/n$)

Отражение в точке (инверсия $-\bar{1}$)

Зеркальное отражение в плоскости ($m = \bar{2}$)

+

Трансляция и параллельный перенос на доли трансляции



$\boldsymbol{T} = m\boldsymbol{a} + n\boldsymbol{b} + p\boldsymbol{c}$ – вектор параллельного переноса (в т.ч. трансляции),

$(\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c})$ – векторный базис пространственной (прямой) решетки (базисные векторы),

m, n, p – произвольные целые (координатные трансляции), а также дробные («наклонные» переносы) числа: $^1/_2$, $^1/_3$, $^1/_4$ и $^1/_6$.

§5. Операции симметрии пространственных групп

5.2. Комбинированные (открытые) операции симметрии пространственных групп

Сочетание операций поворота и переноса

Поворот вокруг оси на элементарный угол поворота $\alpha_n = 360°/n$ $(n = 1,2,3,4,6)$ **и параллельный перенос вдоль оси на** m/n $(m = 1,2,\dots,n)$ **периода** τ**;** τ/n **– элементарная трансляция винтовой оси** (ход, шаг) при правовинтовом согласовании направления поворота и переноса.

Элемент операции симметрии – **винтовая ось.** Обозначение – n_m:

$2_1\,(2_{-1})$; $3_1, 3_2\,(3_{-1})$; 4_1, $4_2\,(4_{-2})$, $4_3\,(4_{-1})$; $6_1, 6_2, 6_3\,(6_{-3})$, $6_4\,(6_{-2})$, $6_5\,(6_{-1})$.

Сочетание операций зеркального отражения и переноса

Зеркальное отражение в плоскости и параллельный перенос вдоль плоскости на доли трансляций (скользящее отражение):

a, b, c – на $1/2\boldsymbol{a}$, $1/2\boldsymbol{b}$, $1/2\boldsymbol{c}$ соответственно**;**

e – наложение двух независимых плоскостей скользящего отражения:

a и b или a и c или b и c;

n – на $1/2(\boldsymbol{a} + \boldsymbol{b})$ или $1/2(\boldsymbol{a} + \boldsymbol{c})$ или $1/2(\boldsymbol{b} + \boldsymbol{c})$;

d – на $1/4(\boldsymbol{a} + \boldsymbol{b})$ или $1/4(\boldsymbol{a} + \boldsymbol{c})$ или $1/4(\boldsymbol{b} + \boldsymbol{c})$.

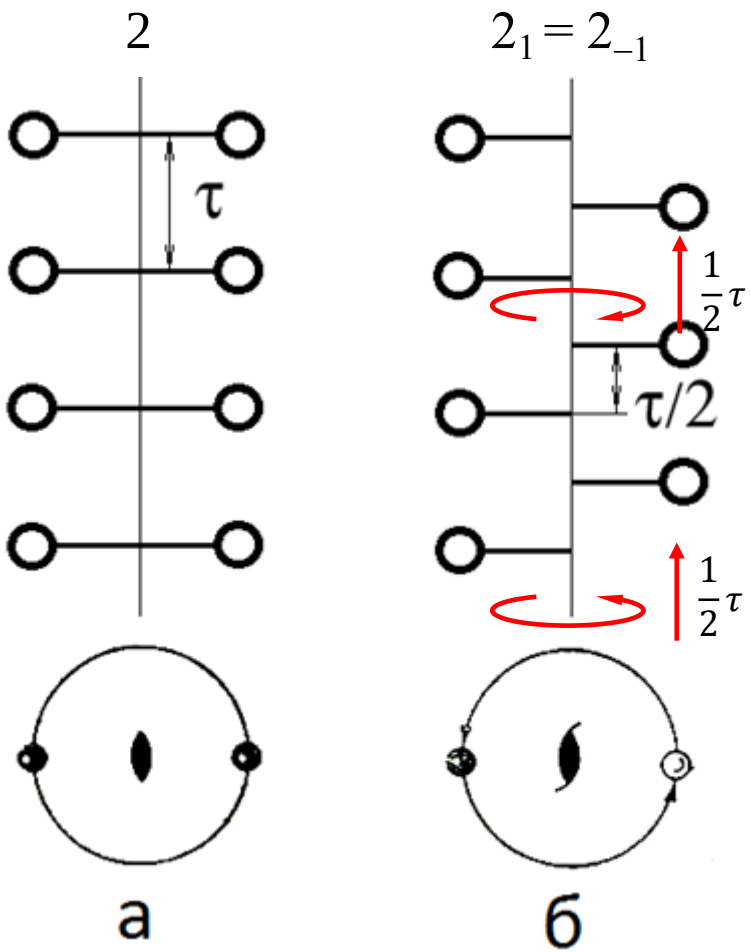
Элемент операции симметрии – **плоскость скользящего отражения.**

Обозначение – a, b, c, e, n, d.

5.2. Комбинированные (открытые) операции симметрии пространственных групп

5.2.1. Винтовые оси

Действие осей симметрии второго порядка



Вид с конца вектора переноса.

а) – **поворотная ось** 2-го порядка, объект просто поворачивается на 180°;

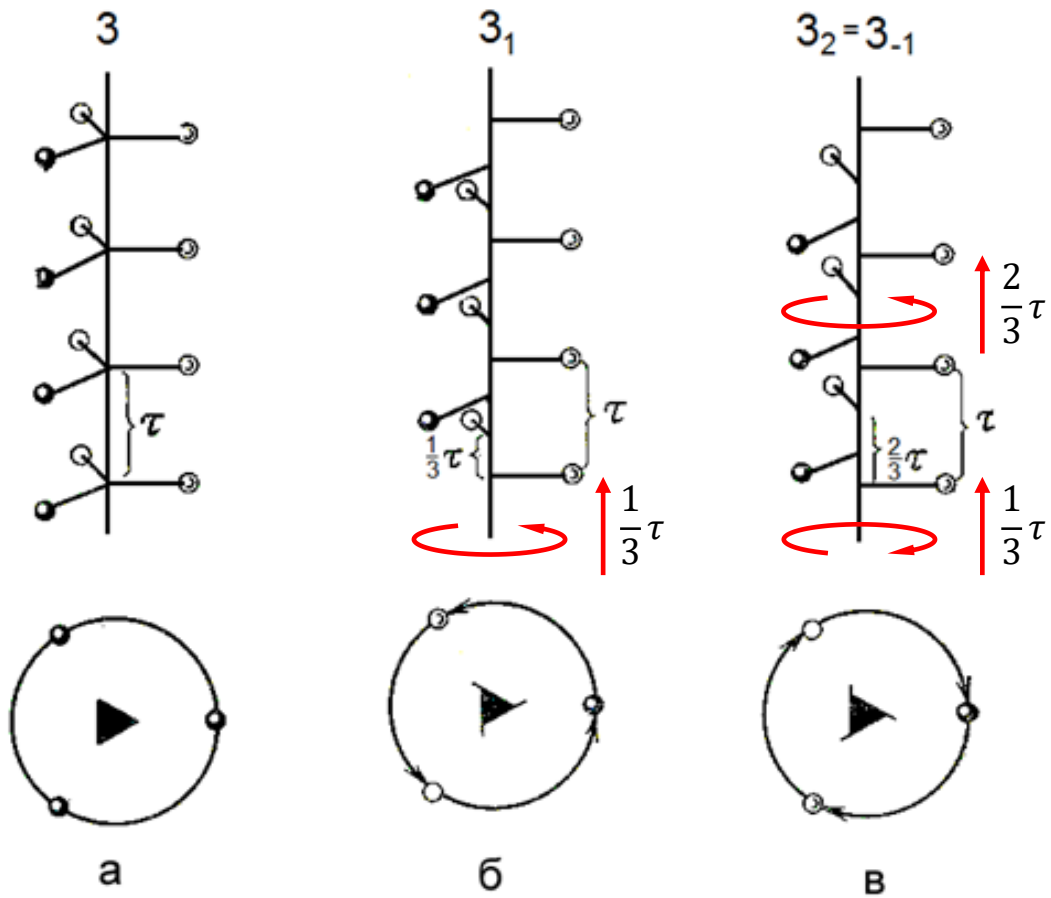
б) – **винтовая ось** 2-го порядка, объект поворачивается на 180° и переносится вдоль оси на 1/2 периода.

Винтовая ось называется **правой**, если поворот происходит по часовой стрелке (смотреть по направлению трансляции), и **левой**, если – против часовой стрелки.

5.2. Комбинированные (открытые) операции симметрии пространственных групп

5.2.1. Винтовые оси

Действие осей симметрии третьего порядка



Винтовая ось называется **правой (левой)**, если право- (лево-) винтовое согласование направлений поворота и параллельного переноса. При этом:

$$n_m = n_{-(n-m)}.$$

Смена знака – смена согласования направлений поворота и переноса.

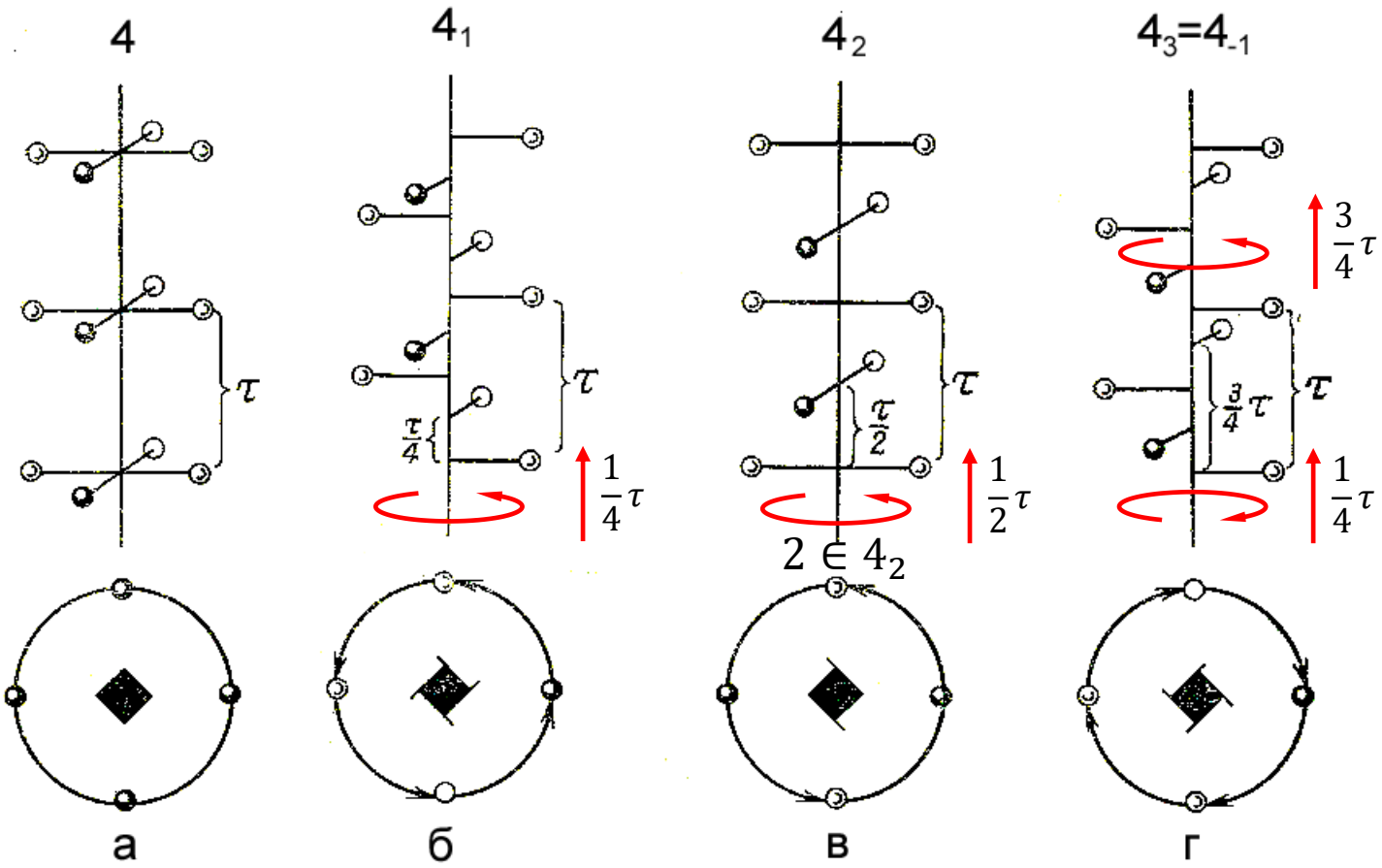
Если смотреть с конца вектора переноса, то:
б – поворот против часовой стрелки,
в – поворот по часовой стрелке.

а – поворотная ось 3-го порядка, объект поворачивается на угол 120°;
б, в – правая и левая винтовые оси 3-го порядка, объект поворачивается на 120° и смещается на 1/3 и 2/3 периода соответственно.

5.2. Комбинированные (открытые) операции симметрии пространственных групп

5.2.1. Винтовые оси

Действие осей симметрии четвертого порядка



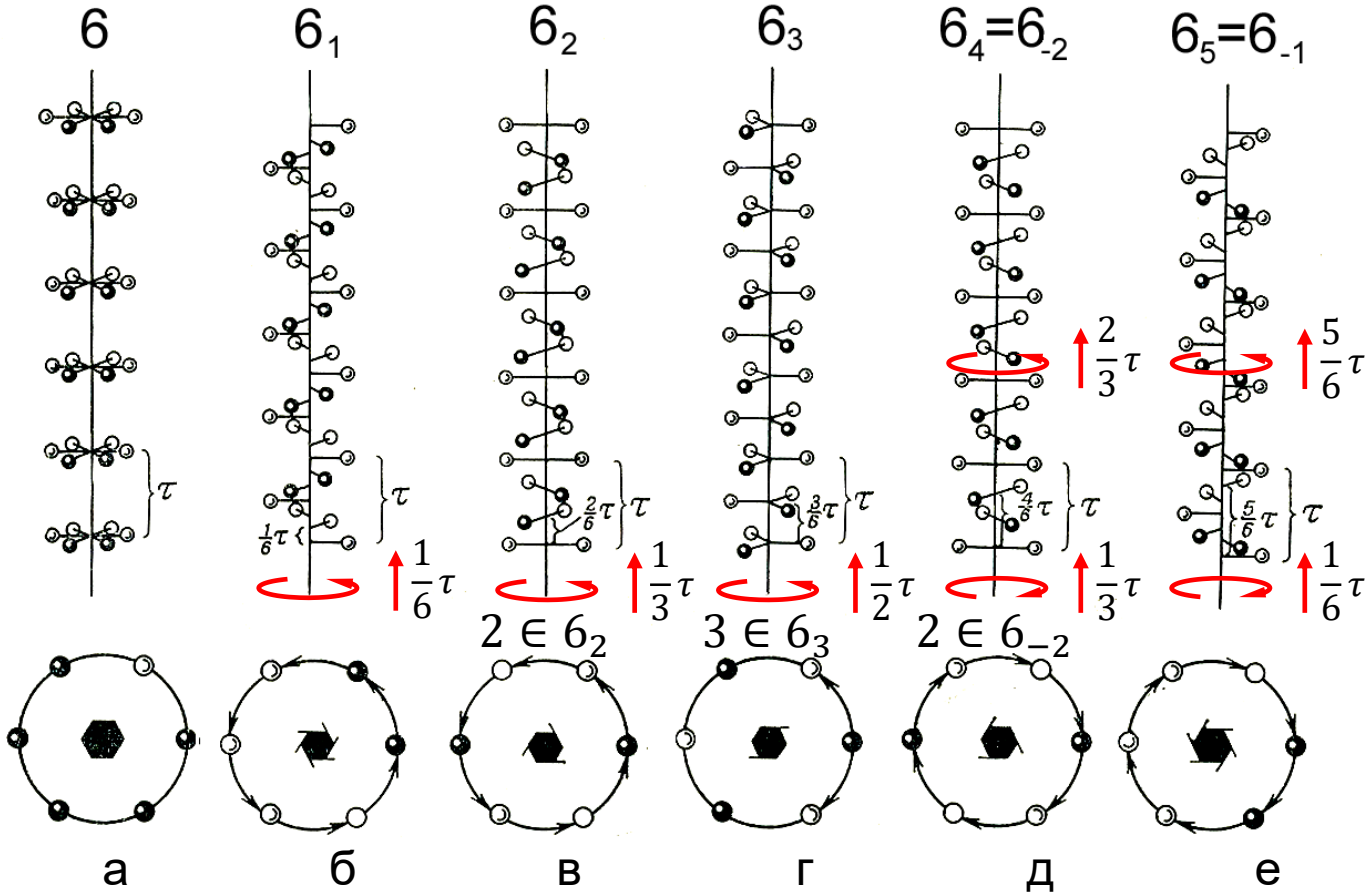
а – поворотная ось четвертого порядка;

б, в, г – винтовые оси четвертого порядка, объект поворачивается на 90° и смещается на 1/4, 2/4 и 3/4 периода соответственно.

5.2. Комбинированные (открытые) операции симметрии пространственных групп

5.2.1. Винтовые оси

Действие осей симметрии шестого порядка



а – поворотная ось шестого порядка;

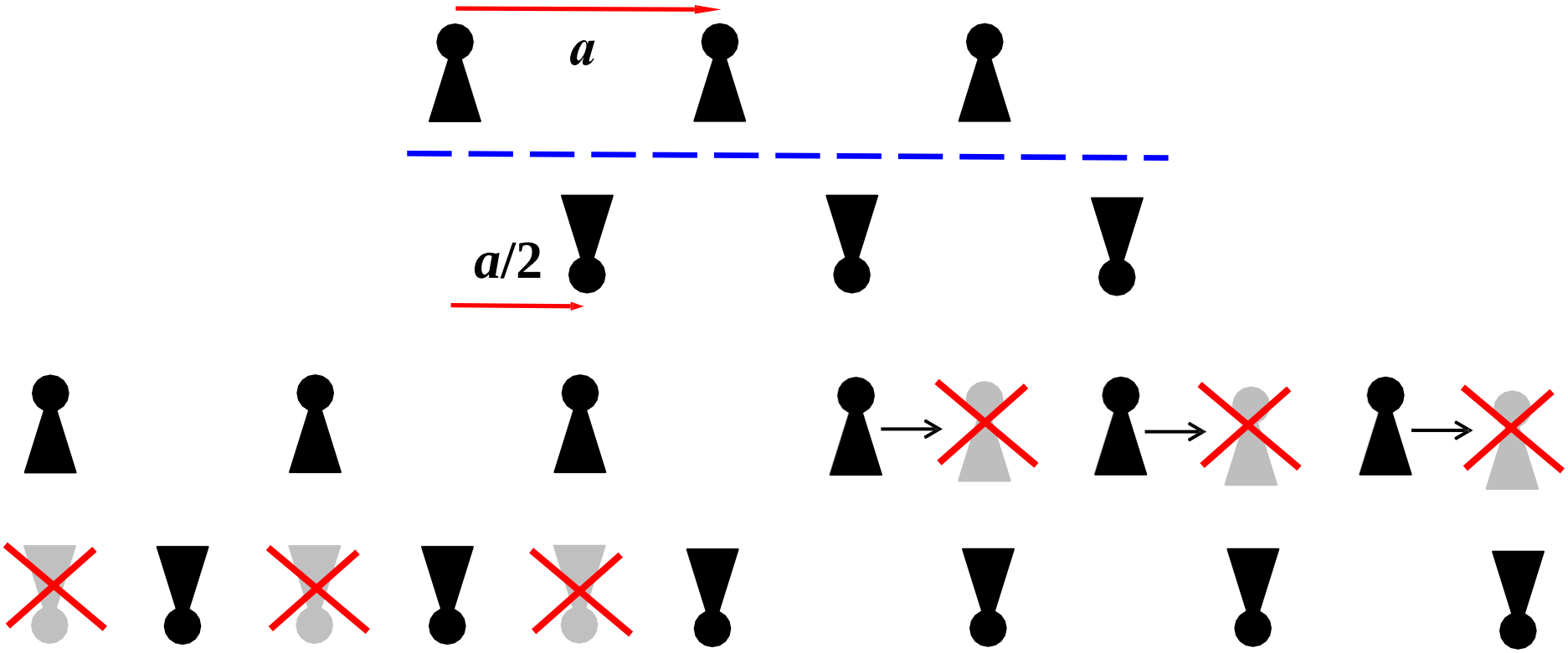
б, в, г , д, е – винтовые оси шестого порядка, объект поворачивается на 60° и смещается на 1/6, 2/6, 3/6, 4/6 и 5/6 периода соответственно.

5.2. Комбинированные (открытые) операции симметрии пространственных групп

5.2.2. Плоскости скользящего отражения

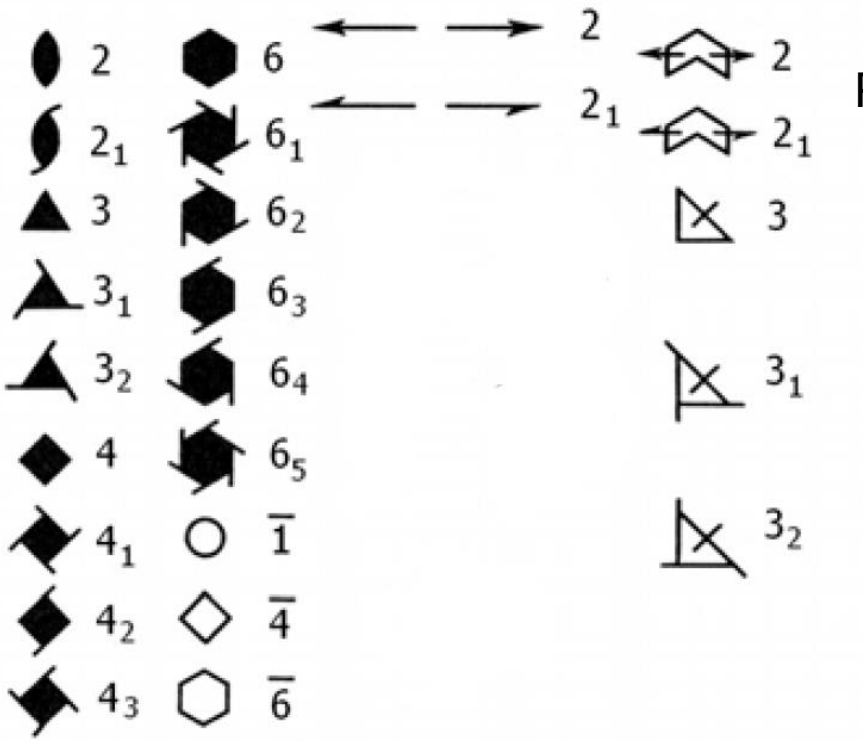
Плоскость скользящего отражения – a

Операция зеркального отражения + параллельный перенос на 1/2 трансляции ***a***



Операции отражения и параллельного переноса по отдельности не присутствуют!

5.3. Графические обозначения элементов симметрии пространственных групп



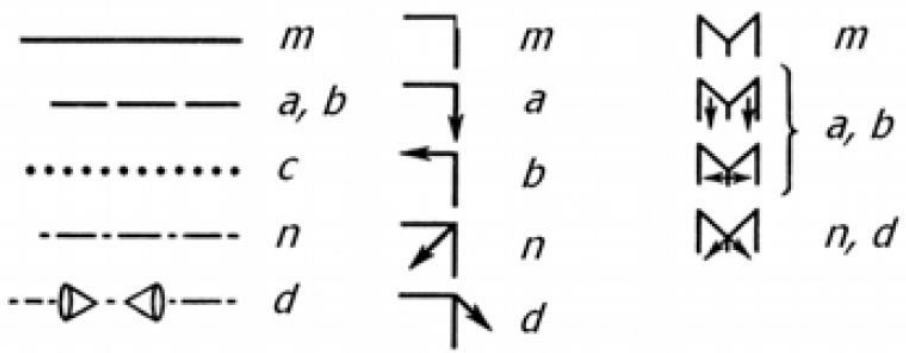
(а) (б) (в)

Расположение элементов симметрии:

а) перпендикулярно плоскости чертежа;

б) параллельно плоскости чертежа;

в) параллельно телесной диагонали.



(а) (б) (в)

Поворотные, инверсионные и винтовые оси

Плоскости зеркального и скользящего отражения

5.3. Графические обозначения элементов симметрии пространственных групп

* – перенос вдоль плоскости чертежа,

** – перенос перпендикулярно плоскости чертежа,

*** – перенос вдоль и перпендикулярно плоскости чертежа.

Понятие группы операций симметрии

Множество (**совокупность**) **элементов** $\{\hat{g}_1, \hat{g}_2, \ldots, \hat{g}_n\}$ (в том числе операций симметрии) **называется группой** (G), **если выполняются групповые аксиомы** (**правила**):

1) в группе определено **групповое действие** – **закон умножения** (**композиции**), так что произведение любой пары элементов группы G есть элемент также принадлежащий группе (замкнутость группы):

$$\hat{g}_i\hat{g}_j = \hat{g}_k \in G \text{ (в общем случае } \hat{g}_i\hat{g}_j \neq \hat{g}_j\hat{g}_i \text{);}$$

2) для любых элементов группы умножение **ассоциативно**:

$$\hat{g}_i(\hat{g}_j\hat{g}_k) = (\hat{g}_i\hat{g}_j)\hat{g}_k;$$

3) Существует **единичный элемент** $e \in G$ такой, что для любого $\hat{g}_i \in G$

$$\hat{e}\hat{g}_i = \hat{g}_i\hat{e} = \hat{g}_i;$$

4) Для любого $\hat{g}_i \in G$ существует **обратный элемент** $\hat{g}_i^{-1}$, так что

$$\hat{g}_i\,\hat{g}_i^{-1} = \hat{g}_i^{-1}\,\hat{g}_i = \hat{e}.$$

Из аксиом следует, что

$$(\hat{g}_i\hat{g}_j)^{-1} = \hat{g}_j^{-1}\,\hat{g}_i^{-1}.$$

Число элементов n в группе G, называется **порядком группы**.

Генераторы группы – минимальный набор элементов группы, из которых можно при помощи умножения получить все остальные элементы.

§6. Пространственные группы симметрии

Пространственные (Федоровские) группы симметрии описывают симметрию бесконечных периодических пространств (в т. ч. атомную структуру кристаллов); всего существует 230 групп.

Подгруппой группы G называется множество элементов из группы G, образующее группу относительно того же закона композиции, что и в группе G.

В **пространственной группе** G можно выделить **подгруппу трансляций** $G_t \subseteq G$ и **подгруппу вращений** $G_r \subseteq G$, при этом: $G = G_t \cup G_r$ и $G_t \cap G_r = \varnothing$.

Трансляционная подгруппа $G_t \subseteq G$ – совокупность трансляций и параллельных переносов на доли трансляций, присущих данной пространственной группе;

Решетка Браве – пространственная решетка, соответствующая трансляционной подгруппе G_t; всего таких решёток 14.

Подгруппа вращений $G_r \subseteq G$ включает собственно повороты n, зеркальное отражение m и их сочетания с параллельным переносом (**винтовые оси** n_m и **плоскости скользящего отражения** a, b, c, e, n, d).

Трансляционные элементы симметрии макроскопически (в огранке кристаллов) не проявляются. Каждая из 230 групп макроскопически соответствует одной из 32 точечных групп (кристаллографических классов симметрии).

Для описания пространственной группы достаточно указать решетку Браве и элементы симметрии в одной элементарной ячейке.

§6. Пространственные группы симметрии

Все узлы пространственной решетки описываются **одной точечной группой (точечной группой кристалла)**.

Не идентичные (не гомологические) **точки** элементарной ячейки (в которых могут располагаться атомы) описываются **разными точечными группами**.

Точки, не лежащие на элементах симметрии точечных групп, имеют наинизшую симметрию (L_1, C_1, 1) и называются **точками общего положения**.

Точки, лежащие на элементах симметрии, имеют симметрию не ниже симметрии соответствующего элемента и называются **точками частного положения**.

Точки, лежащие на пересечении нескольких элементов симметрии, имеют симметрию точечной группы, определяемой сочетанием этих элементов.

Точечная группа кристалла (**узлов в кристалле**) **однозначно связана с его пространственной группой и получается из последней приравниванием нулю всех трансляций и параллельных переносов**.

Все элементы симметрии пространственной группы, содержащие трансляции (и параллельные переносы), превращаются при этом в соответствующие элементы симметрии точечной группы – винтовые оси симметрии и плоскости скользящего отражения переходят в поворотные оси и в плоскости зеркального отражения соответственно.

Аксель Вильгельмович ГАДОЛИН

(12(24).06.1828 — 15(27).12.1892)

Русский учёный в области артиллерийского вооружения, минералогии и кристаллографии, генерал от артиллерии (1890 г.), академик Петербургской АН (1875 г.)

Вывел 32 точечные группы симметрии кристаллов и распределил их по категориям и сингониям (1867) (Ломоносовская премия 1868 г.)

Евграф Степанович Фёдоров

(10(22).12.1853 — 21.05.1919)

Русский кристаллограф, минералог и математик, академик Российской АН (1919)

Один из основоположников современной структурной кристаллографии. Строгий вывод всех (230) возможных пространственных групп (1891 год)

§6. Пространственные группы симметрии

6.1. Классификация пространственных групп

Классификация на основе:
- порядка симметрии;
- метрики трансляционной группы.

Категории
3

↓

Сингонии
(**кристаллографические системы**) 7

↔

Координатные системы решеток
7

↓

Классы
(**точечные группы симметрии**) 32

↓

Типы решеток Браве
14

↓

Пространственные группы
230

Классификация:

- **Категории** – по особым направлениям в кристалле.
- **Сингонии** – по характерной точечной симметрии узлов в кристалле.
- **Классы** – по точечной группе симметрии узлов.
- **Координатные системы решеток** – по векторному базису ($\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}$).
- **Типы решеток Браве** – по группе трансляций параллельных переносов.

Сверху вниз – последовательное детализация признаков симметрии.
Снизу вверх – последовательное объединение элементов.

§6. Пространственные группы симметрии

6.1. Классификация пространственных групп

Особенное (единичное) направление в кристалле – единственное, не повторяющееся в кристалле направление.

Симметрически эквивалентные направления в кристалле – повторяющиеся направления, связанные между собой элементами симметрии.

Кристаллы делятся на **три категории в зависимости от числа особенных направлений и от имеющихся осей симметрии** :

1. Низшая категория – **несколько особенных направлений**, **нет осей симметрии** 3-, 4- **или** 6-го **порядка** (пример – прямоугольный параллелепипед, имеющий три оси 2-го порядка).

2. Средняя категория – **одно особенное направление**, совпадающее с **единственной осью симметрии** 3-, 4- **или** 6-го **порядка** (пример – трех-, четырех- и шестигранная правильные призмы).

3. Высшая категория – **нет особенных направлений**, **есть несколько осей симметрии** 3-, 4- **или** 6-го **порядка** (пример – куб).

Призма – многогранник, две грани которого являются равными многоугольниками, находящимися в параллельных плоскостях, а остальные грани – параллелограммами.

Параллелепи́пед – призма, основанием которой служит параллелограмм.

6.1. Классификация пространственных групп

Три категории разделяются на **семь сингоний по признаку характерной точечной симметрии узлов решетки**.

Низшая категория (несколько особенных направлений)

1. **Триклинная** (трижды наклонная) **сингония** (tr) – нет осей и плоскостей симметрии.

2. **Моноклинная** (однонаклонная) **сингония** (m) – есть одна ось симметрии 2-го порядка, или одна плоскость симметрии, или и ось и плоскость.

3. **Ромбическая (орторомбическая) сингония** (o) – есть более одной оси 2-го порядка или более одной плоскости симметрии.

Средняя категория (одно особенное направление)

1. **Тетрагональная сингония** (t) – есть одна основная ось 4 или $\bar{4}$.

2. **Тригональная (ромбоэдрическая) сингония** (rh)– есть одна основная ось 3 или $\bar{3}$.

3. **Гексагональная сингония** (h) – есть одна основная ось 6 или $\bar{6}$.

Высшая категория (нет особенных направлений)

1. **Кубическая сингония** (c) – есть четыре оси 3-го порядка.

Разделение на сингонии определяет выбор кристаллографической системы координат и определяющей ее **тройки базисных векторов** $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$, или, иначе говоря, **метрики**: a, b, c, α, β, γ.

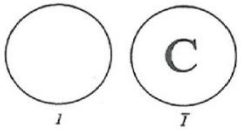
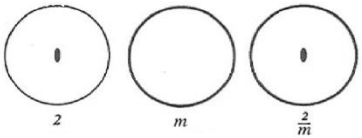
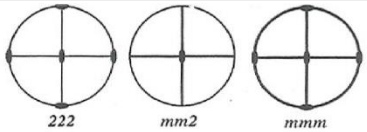
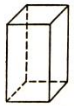
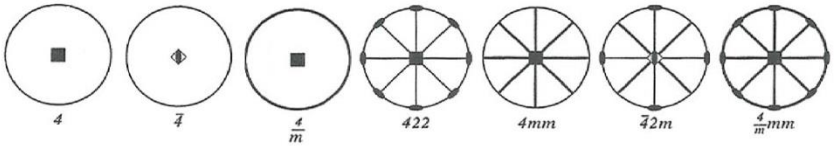
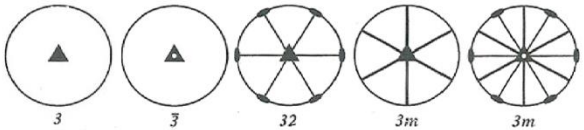
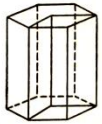
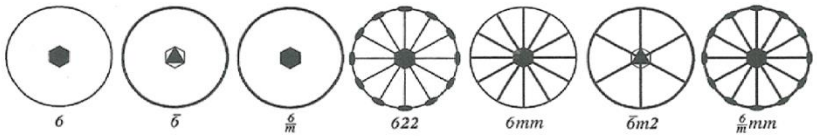
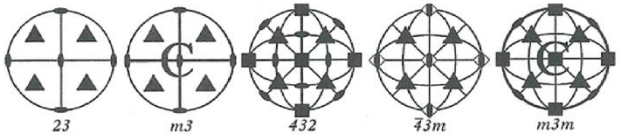
6.1. Классификация пространственных групп

Форма элементарной ячейки и координатная система решеток

Катего-рия	Сингония	Форма элементарной ячейки	Оси координат	Взаимное расположение осей координат и осей симметрии
Низшая	**Триклинная** (tr)	Косоугольный параллелепипед	$a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \pi/2$	Оси X, Y, Z по ребрам кристалла
	Моноклинная (m)	Прямая призма с параллелограм-мом в основании	$a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = \pi/2$, $\beta \neq \pi/2$	1. Ось Y вдоль оси 2 или нормально к плоскости *m*, 2. Ось Z вдоль оси 2 или нормально к плоскости *m*, $c<b<a$
	Ромбическая (орторомбическая) (o)	Прямоугольный параллелепипед	$a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	Оси X, Y, Z параллельны осям 2 или нормальны к плоскости *m*, $c<b<a$
Средняя	**Тетрагональная** (t)	Призма с квадратным основанием	$a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	Главная ось 4 вдоль оси Z
	Тригональная (ромбоэдрическая) (rh)	Ромбоэдр	$a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq \pi/2$	Главная ось 3 вдоль пространственной диагонали
	Гексагональная (h)	Призма, в основании ромб с углом $2\pi/3$	$a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \pi/2$, $\gamma = 2\pi/3$	Главная ось 6 вдоль оси Z, остальные в плоскости XY
Высшая	**Кубическая** (c)	Куб	$a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	Оси X, Y, Z параллельны трем осям 4 или 2

6.1. Классификация пространственных групп

Сингонии и их элементы точечной симметрии

Сингония (кристаллографическая система)	Форма эл. ячейки	Соотношение параметров ячейки	Стереографические проекции элементов точечной симметрии узла
Триклинная		$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	
Моноклинная		$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90° \neq \beta$	
Ромбическая (орторомбическая)		$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	
Тетрагональная		$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	
Тригональная (ромбоэдрическая)		$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	
Гексагональная		$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$	
Кубическая		$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	

6.2. Обозначения кристаллографических классов

Символы Шёнфлиса (акцент на осях высшего порядка)

C_n – группы симметрии с единственным особым направлением, представленным поворотной осью симметрии n-го порядка (n = 1, 2, 3, 4, 6).

$C_{n\mathrm{i}}$ – группы с единственной инверсионной осью симметрии (inversion – инверсия).

$C_{n\mathrm{v}}$ – также имеет плоскость симметрии вдоль единственной или главной вертикальной оси симметрии (vertical – вертикальный).

$C_{n\mathrm{h}}$ – также имеет плоскость симметрии, перпендикулярную к главной оси симметрии (horizontal – горизонтальный).

S_2, S_4, S_6 – группы с единственной зеркальной осью симметрии (spiegel – зеркало).

C_s – для плоскости неопределённой ориентации, то есть не фиксированной ввиду отсутствия в группе иных элементов симметрии.

D_n – является группой C_n с добавочными n осями симметрии второго порядка, перпендикулярными исходной оси.

$D_{n\mathrm{h}}$ – также имеет горизонтальную плоскость симметрии.

$D_{n\mathrm{d}}$ – также имеет вертикальные диагональные плоскости симметрии, которые идут между осями симметрии второго порядка (diagonal – диагональный).

O – группы симметрии с полным набором осей симметрии октаэдра,

T – группы симметрии с полным набором осей симметрии тетраэдра.

O_h и T_h – также содержат горизонтальную плоскость симметрии.

Единственная ось считается осью Z. Если осей несколько, то вертикальной осью считается ось высшего порядка.

Добавленные к вертикальной оси плоскости симметрии обозначаются индексами: v – вертикальные плоскости, h – горизонтальные, d – диагональные.

6.2. Обозначения кристаллографических классов

Символы Германа–Могена (международные)

(акцент на расположении элементов симметрии относительно осей координат)

n – ось симметрии n-го порядка,

$\bar{n}$ – инверсионная ось симметрии n-го порядка,

m – плоскость симметрии,

nm – ось симметрии n-го порядка и n плоскостей симметрии, проходящих вдоль неё (содержащих её),

n/m – ось симметрии порядка n и плоскость симметрии, перпендикулярная к ней,

n2 – ось симметрии порядка n и n осей второго порядка, перпендикулярных к ней,

n/mmm – ось симметрии n-го порядка и плоскости, параллельные и перпендикулярные к ней,

$\bar{n}$m2 или $\bar{n}$2m – инверсионная ось симметрии n-го порядка (n – чётное), n/2 плоскостей симметрии, проходящих вдоль неё и n/2 осей второго порядка, к ней перпендикулярных,

$\bar{n}$m (n – нечётное) – инверсионная ось симметрии n-го порядка, n плоскостей симметрии, проходящих вдоль неё и n осей второго порядка, к ней перпендикулярных.

Символ **пространственной группы** содержит **символ типа центрировки решетки Браве** (P, C (A, B), I, R, F) и **международный символ точечной группы симметрии**. При этом символы осей и плоскостей симметрии в символе могут изменяться на символы винтовых осей и скользящих плоскостей в соответствии с их наличием в данной конкретной кристаллической решетке.

6.3. Элементы симметрии и их взаимное расположение в 32 классах симметрии

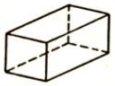
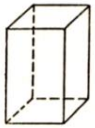
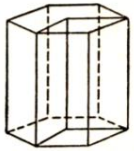
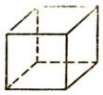
Распределение по сингониям групп точечной симметрии (кристаллографических классов симметрии), операции которых оставляют хотя бы одну точку пространства на месте.

Сингония (7)	**Кристаллографические классы симметрии** (32)						
Триклинная	1	$\bar{1}$					
Моноклинная	2	m	2/m				
Ромбическая	222	mm2	mmm				
Тетрагональная	4	$\bar{4}$	4/m	422	4mm	$\bar{4}$2m	4/mmm
Тригональная	3	$\bar{3}$	32	3m	$\bar{3}$m		
Гексагональная	6	$\bar{6}$	6/m	622	6mm	$\bar{6}$2m	6/mmm
Кубическая	23	m $\bar{3}$	432	$\bar{4}$3m	m $\bar{3}$m		

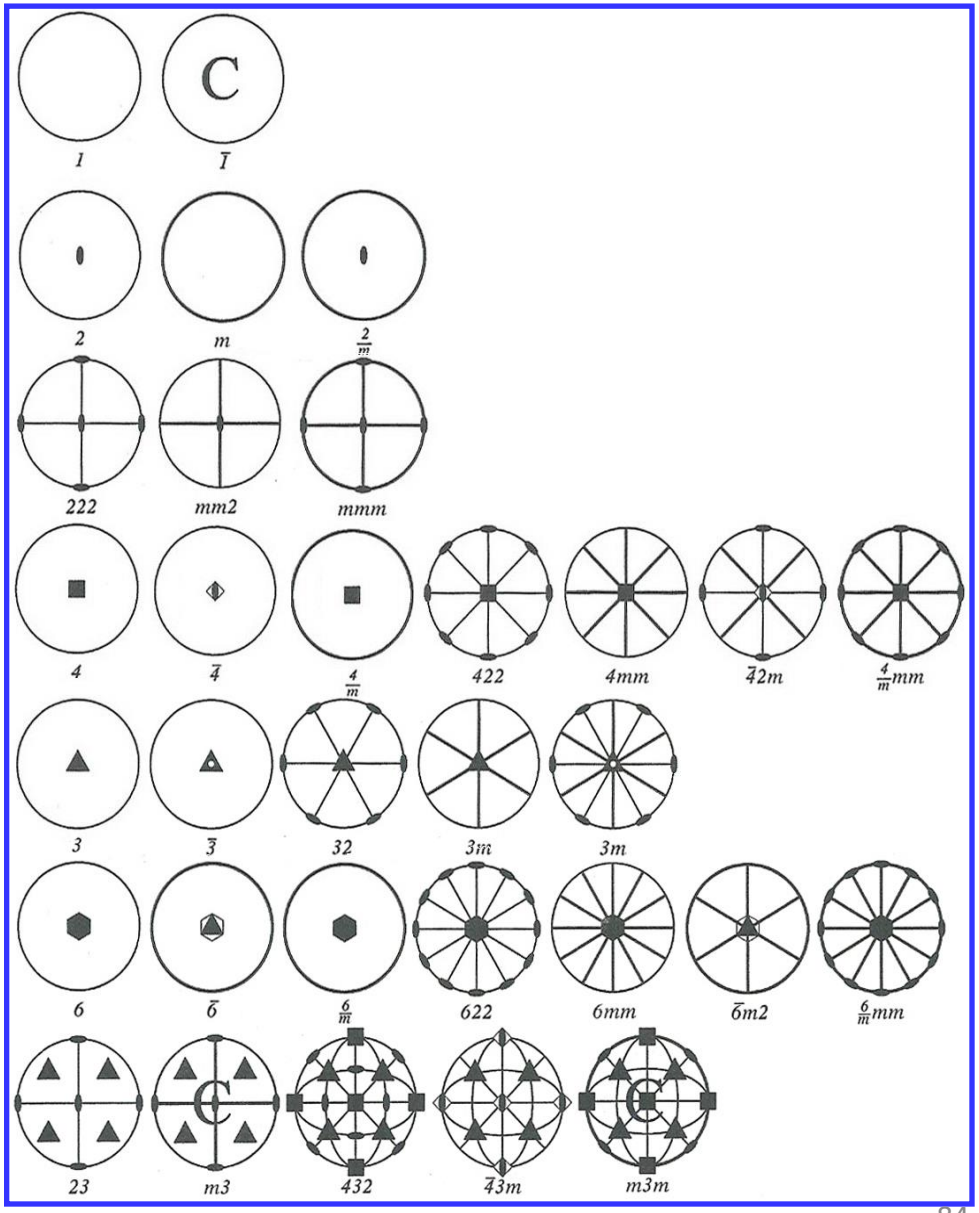
Обозначение 32 классов симметрии кристалла

Сингония	Название класса	Формула симметрии по Браве	Обозначения класса симметрии		
			по Шенфлису	по Герману-Могену	по Шубникову
Триклинная	1. Моноэдрический (педиальный)	L_1	C_1	1	1
	2. Пинакоидальный	z	$C_i=S_2$	$\bar{1}$	$\bar{2}$
Моноклинная	3. Сфено-идальный (диэдрический осевой)	L_{2p}	C_2	2	2
	4. Доматический (диэдрический безосный)	P	C_s	m	m
	5. Призматический	L_2Pz	C_{2h}	$2/m$	$2:m$
Ромбическая	6. Ромбо-тетраэдрический (ромбо-бисфеноидальный	$3L_2$	$D_2=V$	222	$2:2$
	7. Ромбо-пирамидальный	$L_{2p}2P$	C_{2v}	$mm2$	$2.m$
	8. Ромбо-бипирамидальный	$3L_23Pz$	$D_{2h}=V_h$	mmm	$m.2:m$
Тетрагональная	9. Тетрагонально-пирамидальный	L_{4p}	C_4	4	4
	10. Тетрагонально-биптрамидальный	L_4Pz	C_{4h}	$4/m$	$4:m$
	11. Тетрагонально-трапецоэдрический	L_44L_2	D_4	422	$4:2$
	12. Дитетрагонально-пирамидальный	$L_{4p}4P$	C_{4v}	$4mm$	$4.m$
	13. Дитетрагонально-бипирамидальный	L_44L_25Pz	D_{4h}	$4/mmm$	$m.4:m$
	14. Тетрагонально-тетраэдрический (тетрагонально-бисфеноидальный)	L_{4i} ($\rightleftharpoons L_2$)	S_4	$\bar{4}$	$\bar{4}$
	15. Тетрагонально-скаленоэдрический	$L_{4i}2L_22P$	$D_{2d}=V_d$	$\bar{4}2m$	$\bar{4}.m$
Тригональная	16. Тригонально-пирамидальный	L_{3p}	C_3	3	3
	17. Ромбоэдрический	$L_{3i}z$	$C_{3i}=S_6$	$\bar{3}$	$\bar{6}$
	18. Тригонально-трапецоэдрический	L_33L_2	D_3	32	$3:2$
	19. Дитригонально-пирамидальный	$L_{3p}3P$	C_{3v}	$3m$	$3.m$
	20. Дитригонально-скаленоэдрический	$L_{3i}3L_23Pz$	D_{3d}	$\bar{3}m$	$\bar{6}.m$
Гексагональная	21. Гексагонально-пирамидальный	L_{6p}	C_6	6	6
	22. Гексагонально-бипирамидальный	L_6Pz	C_{6h}	$6/m$	$6:m$
	23. Гексагонально-трапецоэдрический	L_66L_2	D_6	622	$6:2$
	24. Дигексагонально-пирамидальный	$L_{6p}6P$	C_{6v}	$6mm$	$6.m$
	25. Дигексагонально-бипирамидальный	L_66L_27Pz	D_{6h}	$6/mmm$	$m.6:m$
	26. Тригонально-бипирамидальный	L_3P	C_{3h}	$\bar{6}$	$3:m$
	27. Дитригонально-бипирамидальный	L_33L_24P	D_{3h}	$\bar{6}m2$	$m.3:m$
Кубическая	28. Тритетраэдрический (пентагонтритетраэдрический)	$3L_24L_{3p}$	T	23	$3/2$
	29. Дидодекаэдрический	$3L_24L_33Pz$	T_h	$m3$	$\bar{6}/2$
	30. Триоктаэдрический (пентагонтриоктаэдрический)	$3L_44L_36L_2$	O	432	$\bar{3}/4$
	31. Гексатетраэдрический	$3L_{4i}4L_{3p}6P$	T_d	$\bar{4}3m$	$3/\bar{4}$
	32. Гексооктаэдрический	$3L_44L_36L_29Pz$	O_h	$m3m$	$\bar{6}/4$

32 класса симметрии кристалла

Система	Символ Германа—Могена	Основные элементы симметрии	Форма эл. ячейки
Триклинная	1 $\bar{1}$	Нет элементов симметрии	
Моноклинная	m 2 $2/m$	Ось 2-го порядка или плоскость симметрии	
Ромбическая	$2mm$ 222 $2/m\ 2/m\ 2/m$	3 взаимно-перпендикулярные оси 2-го порядка или 2 взаимно-перпендикулярные плоскости симметрии	
Тетрагональная (или квадратная)	4 $\bar{4}$ $4/m$ $\bar{4}2m$ $4mm$ 422 $4/m\ 2/m\ 2/m$	1 ось 4-го порядка поворотная или инверсионная	
Тригональная (или ромбоэдрическая)	3 $\bar{3}m$ 32 $\bar{3}2/m$	1 ось 3-го порядка поворотная или инверсионная	
Гексагональная	6 $\bar{6}$ $6/m$ $\bar{6}m2$ $6mm$ 622 $6/m\ 2/m\ 2/m$	1 ось 6-го порядка поворотная или инверсионная	
Кубическая	23 $2/m\ 3$ $\bar{4}3m$ 432 $4/m\ \bar{3}2/m$	4 оси 3-го порядка по диагоналям куба	

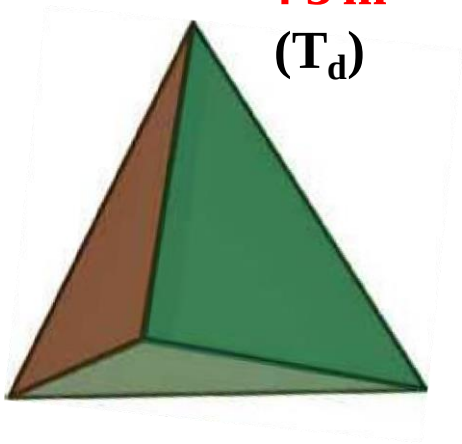
Стереографические проекции эл. симметрии



Точечные группы правильных многогранников

$\bar{4}\,3\,m$

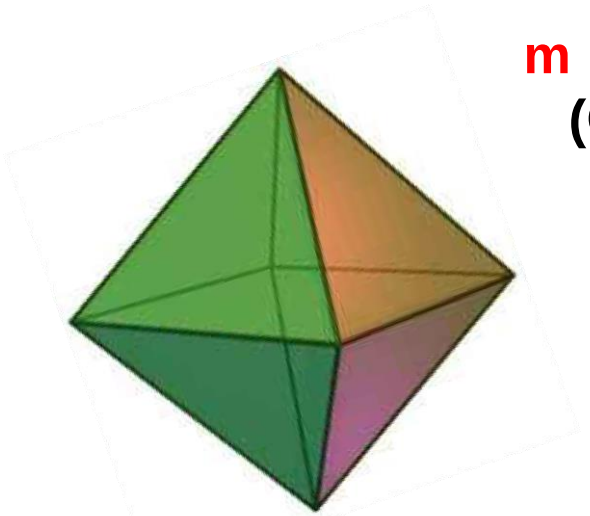
(T_d)



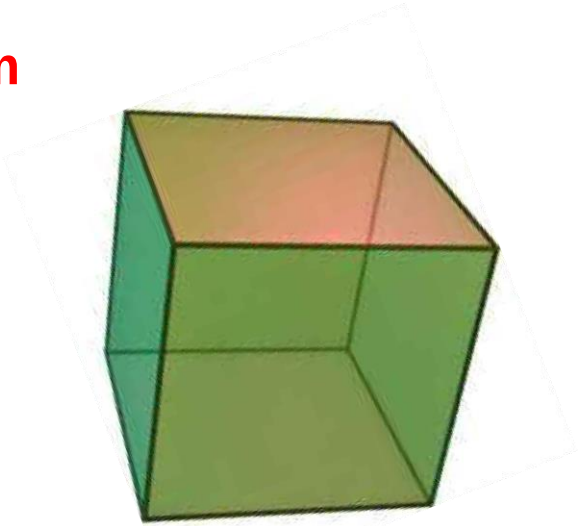
Тетраэдр

$m\,\bar{3}\,m$

(O_h)



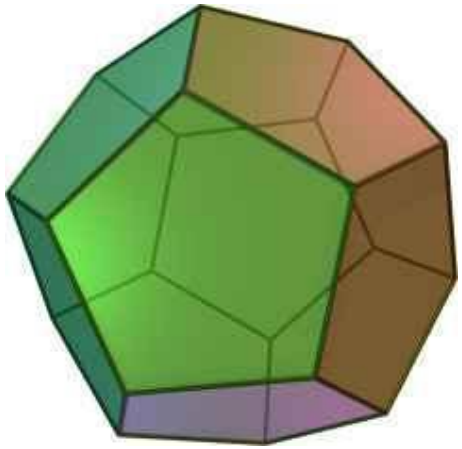
Октаэдр



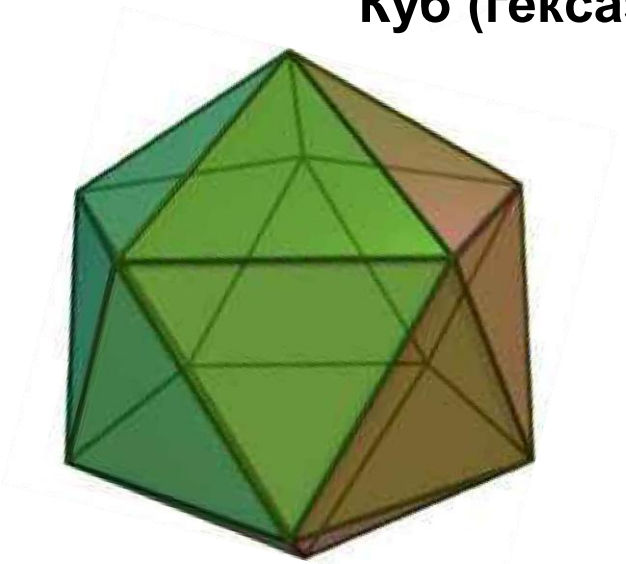
Куб (гексаэдр)

$m\,\bar{3}\,\bar{5}$

(I_h)



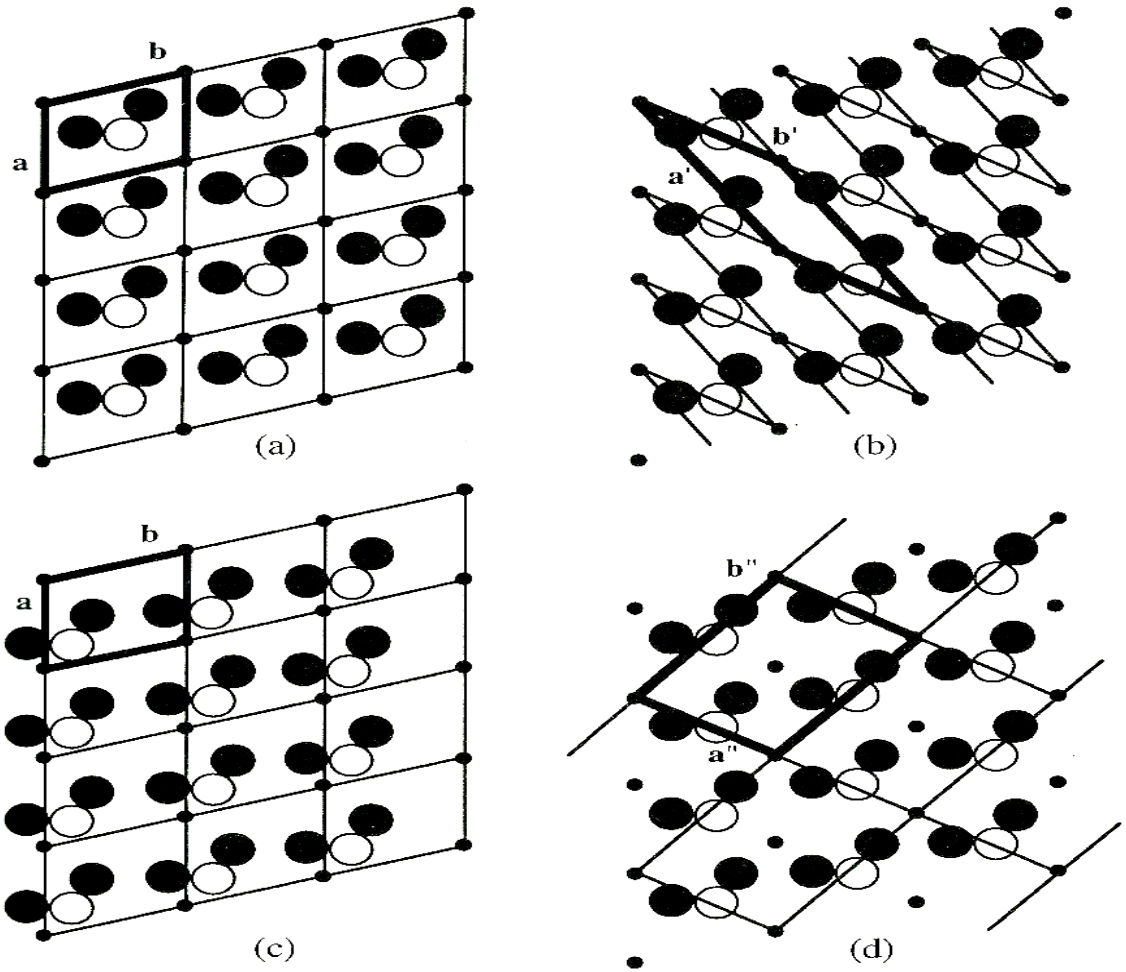
Пентагон-додекаэдр



Икосаэдр

6.4. Группа и решетка Браве

Неоднозначность выбора элементарной ячейки



Векторный базис в пространственной решётке может быть выбран бесконечным числом способов.

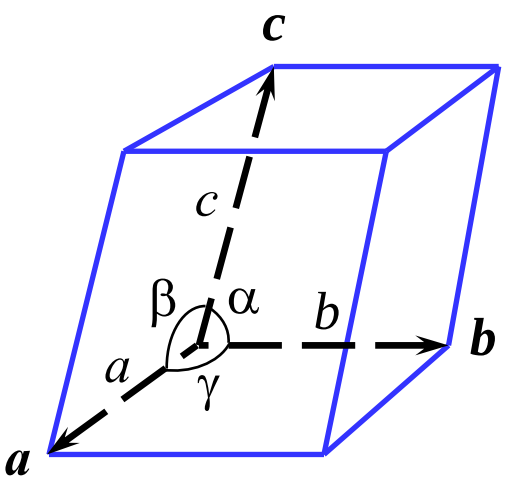
§2. Пространственная решетка кристалла

2.2. Трансляции и элементарная ячейка

Векторный базис (базисные векторы, базис, основная тройка трансляций) **пространственной** (**прямой**) **решетки** – это **совокупность элементарных трансляций**: ***a***, ***b*** и ***c*** – трех векторов некомпланарных трансляций с наименьшими периодами трансляций, наилучшим образом отражающая симметрию пространственной решетки.

Элементарные трансляции ***a***, ***b*** и ***c*** (наряду с типом элементарной ячейки) полностью определяют пространственную решетку.

Элементарная ячейка – параллелепипед, сторонами которого являются три элементарные трансляции ***a***, ***b*** и ***c***.

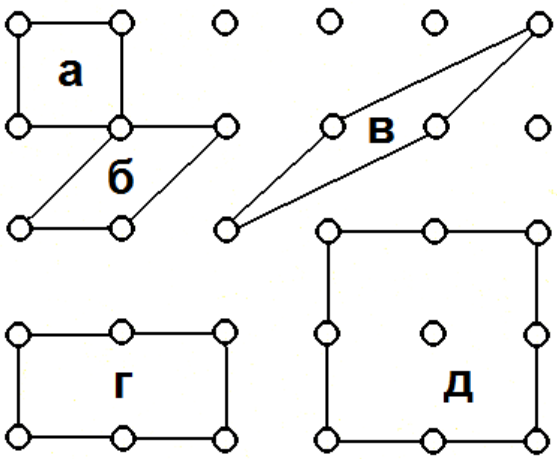


Параметры (метрика) **элементарной ячейки** – периоды (длины) элементарных трансляций – a, b, c и углы между ними – α, β, γ.

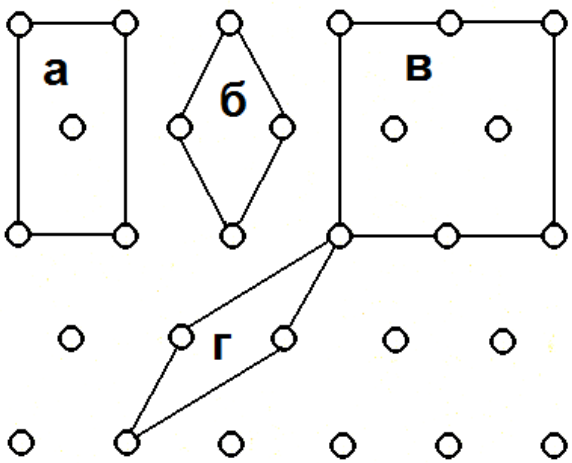
В общем случае в кристаллах периоды (длины) элементарных трансляций не равны ($a \neq b \neq c$) и элементарные трансляции не ортогональны ($\alpha \neq \beta \neq \gamma$).

6.4. Группа и решетка Браве

Правила выбора элементарной ячейки в кристаллической структуре (ячейки Браве)



Кубическая решетка



Ромбическая решетка

Правила Браве

Три последовательно выполняемые правила выбора элементарной ячейки:

1. **Симметрия элементарной ячейки должна соответствовать симметрии (сингонии) кристалла (точечной симметрии узла).**
2. **Элементарная ячейка должна иметь максимальное число равных ребер и равных углов.**
3. При условии выполнения двух первых правил **элементарная ячейка должна иметь минимальный объем (содержать минимальное число узлов).**

6.4. Группа и решетка Браве

Все узлы пространственной решетки **обладают одинаковой точечной симметрией**, относящейся к **одной из 7 сингоний** (кристаллографических систем).

Пространственная решетка преобразуется в себя также и группой трансляций (собственно трансляций и параллельных переносов на доли трансляций).

Группа Браве – **трансляционная группа** (набор элементарных трансляций и параллельных переносов на доли трансляций), **учитывающая точечную симметрию** (узлов) **пространственной решетки**.

Решетка Браве – бесконечная пространственная решетка, получаемая из одного узла группой Браве (классификация пространственных решеток).

Все кристаллические структуры описываются 14 решётками Браве, число которых определяется симметрией:

- **Триклинная** (tr): примитивная (P);
- **Моноклинная** (m): примитивная (P) и базоцентрированная (A, B, C);
- **Ромбическая (орторомбическая)** (o): примитивная (P), базо- (A, B, C), гране- (F) и объемно-центрированная (I);
- **Тетрагональная** (t): примитивная (P) и объемно-центрированная (I);
- **Тригональная (ромбоэдрическая)** (rh): примитивная (P);
- **Гексагональная** (h): базоцентрированная (A, B, C) и вместо Тригональной примитивной (P) – гексагональная дважды объемно-центрированная (R);
- **Кубическая** (c): примитивная (P), гране- (F) и объемно-центрированная (I).

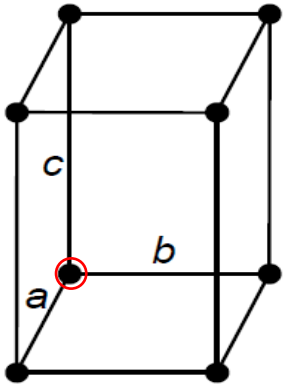
6.4. Группа и решетка Браве

Тип центрировки решетки Браве

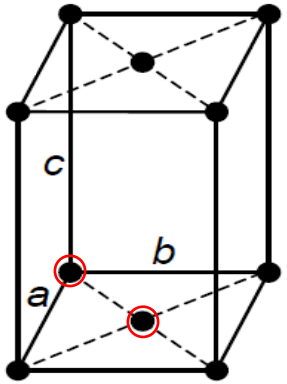
Координатный базис – совокупность координат всех узлов в элементарной ячейке.

В зависимости от числа и расположения узлов различают элементарные ячейки:

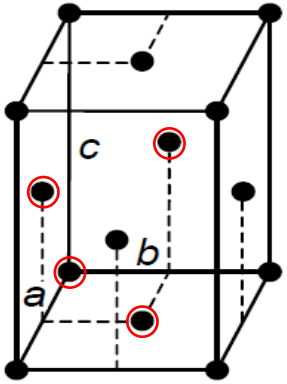
- P – **примитивные** с координатным базисом (000) (1 узел);
- A, B, C – **базоцентрированные** с координатным базисом $(000 + 0\,{}^1/_2\,{}^1/_2), (000 + {}^1/_2\,0\,{}^1/_2), (000 + {}^1/_2\,{}^1/_2\,0)$ (2 узла);
- F – **гранецентрированные** с координатным базисом $(000 + {}^1/_2\,{}^1/_2\,0 + {}^1/_2\,0\,{}^1/_2 + 0\,{}^1/_2\,{}^1/_2)$ (4 узла);
- I – **объёмно-центрированные** с координатным базисом $(000 + {}^1/_2\,{}^1/_2\,{}^1/_2)$ (2 узла);
- R – **дважды объёмно-центрированные** с координатным базисом $(000 + {}^2/_3\,{}^1/_3\,{}^1/_3 + {}^1/_3\,{}^2/_3\,{}^2/_3)$ (3 узла).



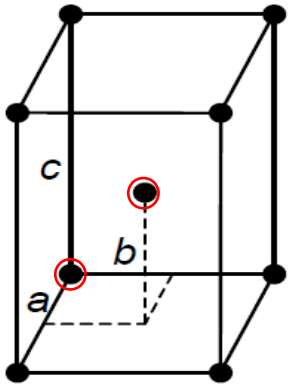
Примитивная



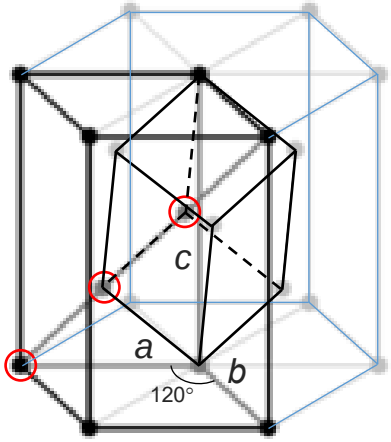
Базоцентри-рованная



Гранецентри-рованная

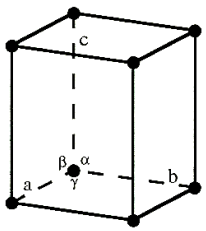


Объёмноцентри-рованная



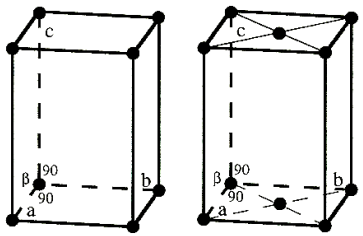
Дважды объёмно-центрированная

6.4. Группа и решетка Браве



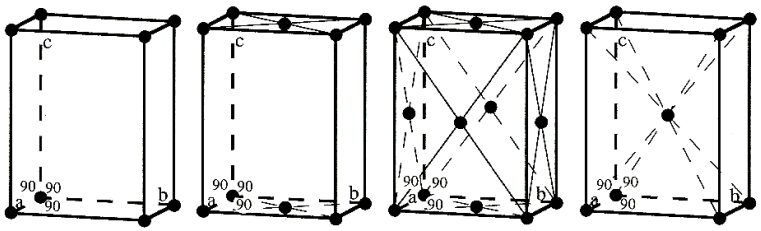
P

Триклинная



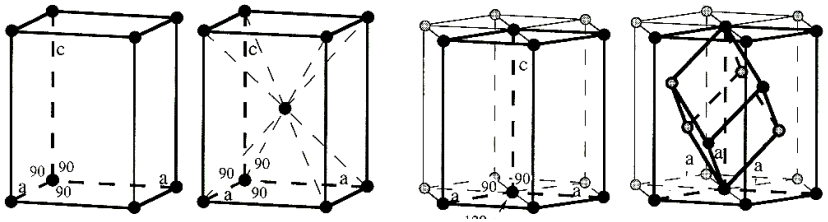
P C

Моноклинная



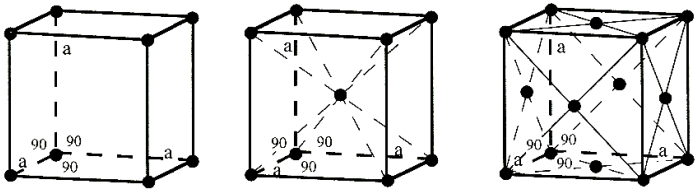
P C F I

Орторомбическая



P I P R

Тетрагональная Гексагональная Ромбоэдрическая



P I F

Кубическая

Распределение 14 решеток Браве по 7-и сингониям

Тип центрировки решетки Браве

P – примитивная, C – базоцентрированная,

F – гранецентрированная, I – объемно-центрированная.

Сингония	Элементарная ячейка	Оси координат
Триклинная (tr)	Косоугольный параллелепипед	$a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \pi/2$
Моноклинная (m)	Прямая призма с параллелограм-мом в основании	$a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = \pi/2$, $\beta \neq \pi/2$
Ромбическая (орторомбич.; o)	Прямоугольный параллелепипед	$a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$
Гексагональная (h)	Призма, в основании ромб с углом $2\pi/3$	$a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \pi/2$, $\gamma = 2\pi/3$
Тригональная (ромбоэдрич.; rh)	Ромбоэдр	$a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq \pi/2$
Тетрагональная (t)	Призма с квадратным основанием	$a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$
Кубическая (c)	Куб	$a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$

Операции симметрии пространственных групп

Составные части пространственных групп (операции и элементы симметрии)

1. **Трансляции и параллельные переносы пространственной решетки**:
   - **трансляции** (координатные) – P,
   - **трансляции + параллельные переносы на доли трансляций** (координатные + «наклонные») – $C(A, B)$, I, F, R;
2. **Операции и элементы точечной симметрии (закрытые операции и элементы симметрии)**:
   - **поворотные оси** – 1, 2, 3, 4, 6,
   - **инверсионные оси** – $\bar{1}$, $\bar{2} = m$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$ («поворот + инверсия в точке»);
3. **Комбинированные (открытые) операции и элементы симметрии**:
   - **винтовые оси** («поворот + параллельный перенос вдоль оси») – 2_1 (2_{-1}); 3_1, 3_2 (3_{-1}); 4_1, 4_2 (4_{-2}), 4_3 (4_{-1}); 6_1, 6_2, 6_3 (6_{-3}), 6_4 (6_{-2}), 6_5 (6_{-1});
   - **плоскости скользящего отражения** («отражение + параллельный перенос вдоль плоскости») – a, b, c, e, n, d.

Трансляции и параллельные переносы решетки, а также комбинированные (открытые) операции симметрии могут существовать только в бесконечных периодических структурах (кристаллах).

6.5. Обозначение пространственных групп

Символ Германа – Могена (**международный символ**) **для пространственной группы** строится по тем же принципам, что и символ кристаллографической точечной группы, плюс символы комбинированных элементов симметрии (точечных и трансляционных) и в начало символа добавляется тип центрировки элементарной ячейки.

Символы **комбинированных элементов симметрии**:

a, b или c – плоскости скользящего отражения при скольжении вдоль одной из осей кристаллической ячейки на половину трансляции;

n или d – плоскости скользящего отражения при скольжении вдоль диагонали грани или пространственной диагонали ячейки (клиноплоскости) на половину диагонали или четверти диагонали соответственно.

Типы центрировки элементарной ячейки:

P – **примитивная**;

C, *A* или *B* – **базоцентрированная** (дополнительный узел в центре грани *C*, *A* или *B*), *A* и *B* ячейки называют также **бокоцентрированными**;

I – **объёмно-центрированная** (дополнительный узел в центре ячейки);

F – **гранецентрированная** (дополнительные узлы в центрах трех граней);

R – **дважды объёмно-центрированная** (два дополнительных эквидистантных узла на большой диагонали гексагональной ячейки).

6.5. Обозначение пространственных групп

Схема построения международных символов

Символ типа решетки:
$P, A\ (B, C), I, F$ или R

$$\underbrace{\quad}\ \underbrace{\mathrm{I}}\ \underbrace{\mathrm{II}}\ \underbrace{\mathrm{III}}$$

Главные элементы симметрии кристалла по Герману–Могену

Например: $\underbrace{P}\ \underbrace{1}\ \underbrace{2}\ \underbrace{1} = P2$; $\underbrace{C}\ \underbrace{2/\mathrm{m}}\ \underbrace{2/\mathrm{m}}\ \underbrace{2/\mathrm{m}} = C\mathrm{mmm}$

Если в международных символах пространственных групп отбросить буквенное обозначение типа решеток Браве и одновременно все винтовые оси симметрии заменить поворотными осями того же порядка, а все плоскости скользящего отражения – зеркальными плоскостями (например, $P42/nbc$ преобразуется в $4/mmm$), то 230 пространственных групп симметрии превратятся в 32 точечные группы симметрии (класса).

6.5. Обозначение пространственных групп

Схема построения международных символов

	Позиция символа		
Категория	**I**	**II**	**III**
	Особые направления		
Низшая $a \neq b \neq c$	X	Y	Z
Средняя $a = b \neq c$	Z	X = Y (=U)	Диагональное направление
Высшая $a = b = c$	X = Y = Z	3	Диагональное направление

Ориентация элемента симметрии относительно координатных осей задаётся **позицией элемента** в символе группы.

Диагональное направление между симметрически эквивалентными побочными направлениями для средней категории или между координатными осями для высшей категории.

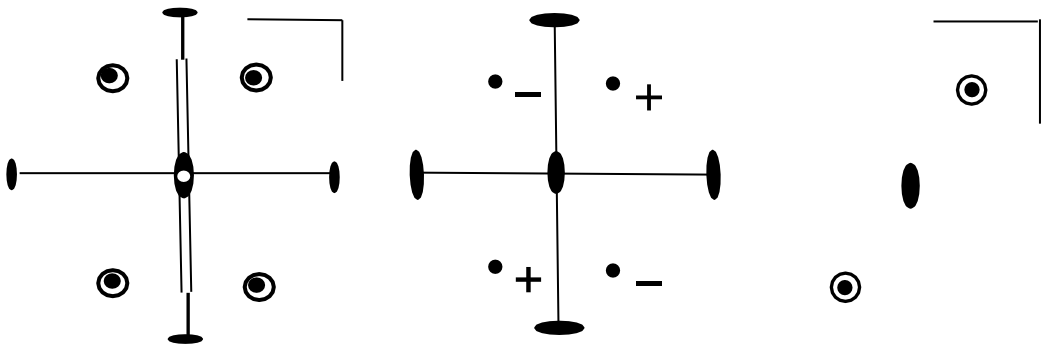
6.5. Обозначение пространственных групп

Обозначения точечных групп по Герману-Могену. Низшая категория

$\underbrace{2/m}_{X}\ \underbrace{2/m}_{Y}\ \underbrace{2/m}_{Z} = mmm$	$1\,1\,2/m = 2/m$	$mm2$	222	m	2	$\bar{1}$	1	по Г.– М.
D_{2h}	C_{2h}	C_{2v}	D_2	C_s	C_2	C_i	C_1	по Ш.

В каждом направлении:
1, 2, 1/m (= $\bar{2}$) или 2/m
(**полный символ группы**)

«1» не записывают;
вместо «1/m» пишут «m»;
m «старше» 2
(**краткий символ группы**)



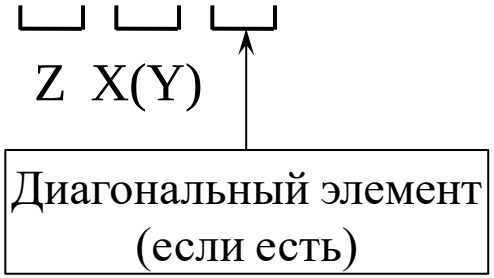
mmm 222 2/m

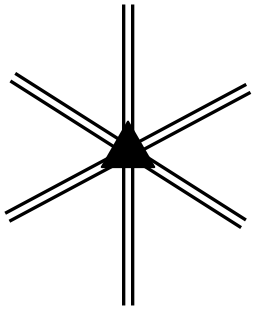
Система точек, связанных операциями симметрии группы: **орбита**

« $\bar{1}$» записывают только для группы $\bar{1}$ (=C_i), хотя инверсия есть во всех группах с нечетной инверсионной осью $\bar{n}$ или с n/m при четной оси n.

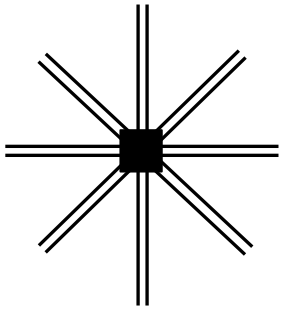
6.5. Обозначение пространственных групп

Обозначения точечных групп по Герману-Могену. Средняя категория

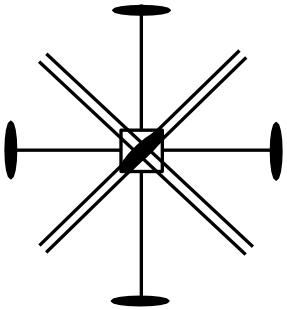




3m (C_{3v})



4mm (C_{4v})



$\bar{4}2m$ (D_{2d})

Семейства групп

по Шёнфлису:

	C_n	S_{2n}	C_{nh}	C_{nv}	D_n	D_{nd}	D_{nd}
по Герману-Могену:							
$n=2k$	n	$\bar{2}n$	n/m	nmm	$n22$	$\bar{2}n2m$	n/mmm
$n=2k+1$	n	$\bar{n}$	$\bar{2}n$ $(=n/m)$	nm	$n2$	$\bar{n}m$	$\bar{2}nm2$

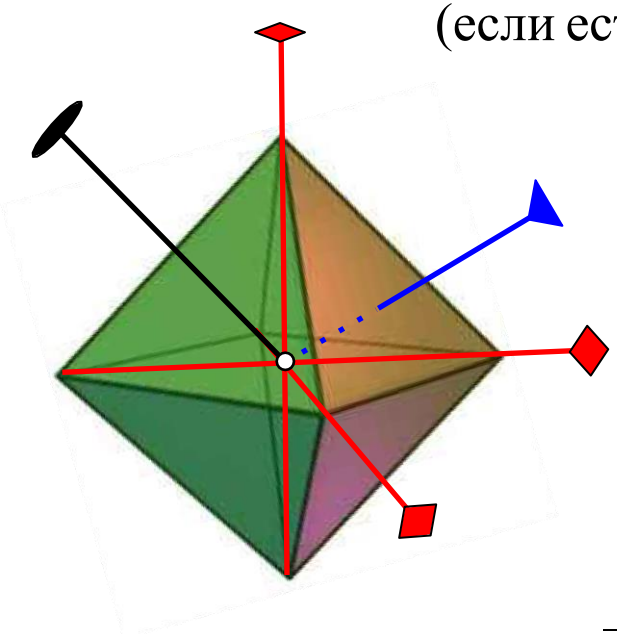
6.5. Обозначение пространственных групп

Обозначения точечных групп по Герману-Могену. Высшая категория

X,Y,Z

диагональ октанта

диагональ координ. пл-сти XY (XZ,YZ) и др. (если есть)

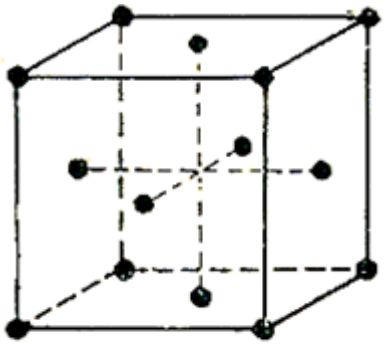


Герман-Моген	Шёнфлис
2 3	T
m $\bar{3}$	T_h
$\bar{4}$ 3 m	T_d
4 3 2	O
m $\bar{3}$ m	O_h
2 3 5	I
m $\bar{3}$ $\bar{5}$	I_h

Октаэдр: 4/m $\bar{3}$ 2/m = m $\bar{3}$ m

6.6. Примеры кристаллических структур

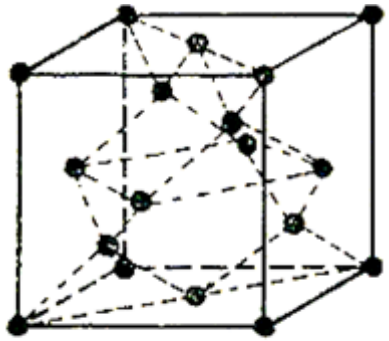
Металлический кристалл



Cu

$Fm\ \bar{3}m\ (O_h),\ Z = 4$

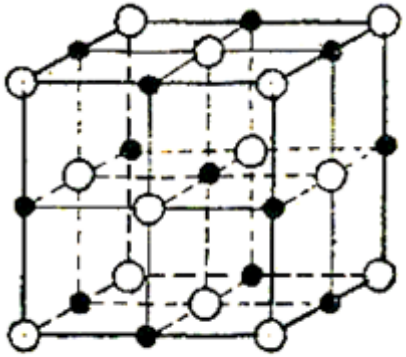
Атомный кристалл



Алмаз

$Fd\ \bar{3}m\ (O_h),\ Z = 8$

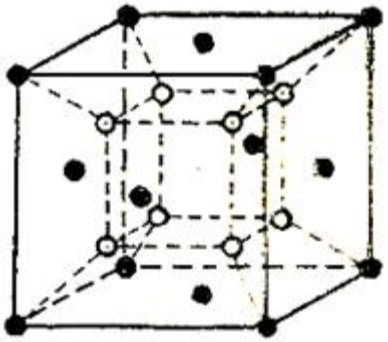
Ионный кристалл



NaCl

$Fm\ \bar{3}m\ (O_h),\ Z = 4$

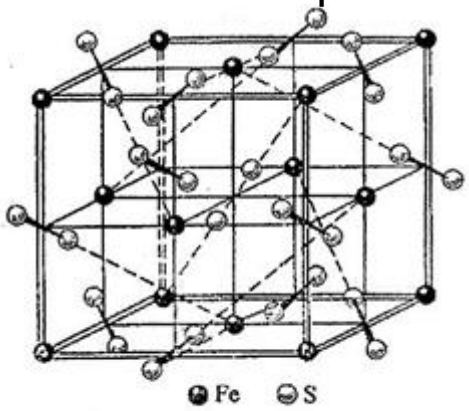
Ионный кристалл



CaF_2

$Fm\ \bar{3}m\ (O_h),\ Z = 4$

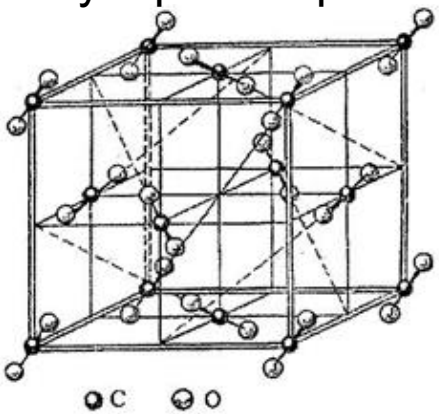
Ковалентный кристалл



FeS_2

$Pa\ \bar{3}\ (T_d),\ Z = 4$

Молекулярный кристалл



CO_2

$Pa\ \bar{3}\ (T_d),\ Z = 4$