

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО  
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ "САМАРСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ  
АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА (НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)" (СГАУ)

**Н. А. Расщепкина**

**Кристаллохимия**

*Электронное учебное пособие*

Работа выполнена по мероприятию блока 1 «Совершенствование образовательной деятельности» Программы развития СГАУ на 2009 – 2018 годы по проекту «Разработка учебно-методических материалов для дисциплин 1-4 семестров нового направления подготовки бакалавров 152200 «Наноинженерия»»  
Соглашение № 1/14 от 03.06.2013 г.

САМАРА  
2013

УДК 548.3  
ББК 24.5  
Р2

**Автор:** Расщепкина Наталья Афанасьевна

**Расщепкина, Н.А.** Кристаллохимия: [Электронный ресурс] : электрон. учеб. пособие / Н.А. Расщепкина; М-во образования и науки РФ, Самар. гос. аэрокосм. ун-т им. С. П. Королева (нац. исслед. ун-т). – Электрон. и граф. дан. ( 3,2 Мбайт). - Самара, 2013. -1 эл. опт. диск (CD-ROM).

Учебное пособие содержит понятия, определения и приемы описания кристаллического строения вещества, которые рассматриваются, в основном, на примерах из неорганической химии, даёт представление об основных категориях кристаллохимии. Оно включает также минимальные сведения для самостоятельных занятий по курсу.

Учебное пособие предназначено для подготовки бакалавров направления 152200.62 «Наноинженерия», изучающих дисциплину «Кристаллохимия» в 4 семестре.

Разработано на кафедре химии.

©Самарский государственный  
аэрокосмический университет, 2013

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
1. Симметрия	5
1.1. Элементы симметрии и операции симметрии	6
1.2. Группы симметрии	12
1.2.1. Обозначения точечных групп симметрии	13
1.2.2. Предельные группы симметрии	15
1.2.3. Полярность и хиральность	20
2. Элементы структурной кристаллографии	22
2.1. Пространственная решетка и структура кристалла	22
2.2. Кристаллографические системы координат, категории и сингонии	25
2.3. Международные обозначения классов симметрии	27
2.4. Классы симметрии	29
3. Симметрия структуры кристалла	32
3.1. Решётки Бравэ	32
3.2. Элементы симметрии кристаллических структур	35
3.2.1. Винтовые оси симметрии	37
3.2.2. Плоскости скользящего отражения	40
3.3. Пространственные группы симметрии Е. С. Фёдорова	43
4. Плотнейшие шаровые упаковки	46
5. Координационный полиэдр и координационное число	51
6. Число формульных единиц ( $Z$ )	55
7. Полиэдр Вороного-Дирихле	57
8. Структурные единицы кристалла и мотив структуры	58
9. Полиэдрическое изображение кристаллических структур	60
10. Структурный тип и структурный класс	65
11. Кристаллохимические формулы	68
12. Основные категории кристаллохимии	69
12.1. Морфотропия	70
12.2. Полиморфизм	70
12.3. Политипия	72
12.4. Изоморфизм	73
Заключение	75
Литература	76
Приложения	
1. Предельные группы симметрии Кюри	77
2. 32 класса симметрии кристаллов	78
3. 47 простых форм кристаллов	79

## Введение

Кристаллохимия, как и другие пограничные науки (биохимия, геохимия, биофизика и т. п.), обязана своим рождением той научной революции, которая последовала за открытиями строения атома, дифракции рентгеновских лучей кристаллами и созданием квантовой механики. Она завершает исторический ряд естественнонаучных дисциплин: минералогия – кристаллография – кристаллохимия. Кристаллохимия связала между собой кристаллографию, науку по существу физическую, которая изучает внешнюю форму кристаллов, их образование и физические свойства, и химию. Поскольку на основе лишь химического состава, не зная атомного строения, нельзя понять многие свойства кристаллов, то проблемы связи между строением кристаллов и их химическим составом, с одной стороны, и структурой и физическими свойствами — с другой изучает кристаллохимия. Её предметом являются также и закономерности внутреннего строения кристаллического вещества, отражением которых является геометрически правильная внешняя форма кристаллов. Наиболее близкие и тесные связи современной кристаллохимии с такими дисциплинами как физика твердого тела, квантовая химия, неорганическая и органическая химия, нанохимия.

Нанохимия - область науки, связанная с получением и изучением физико-химических свойств частиц, имеющих размеры в несколько нанометров. Частицы, размерами от 1 до 100 нанометров (по рекомендации IUPAC) обычно называют «*наночастицами*». Выбор такого диапазона размеров не случаен, а определяется существованием ряда размерных эффектов. Нижний предел считается связанным с нижним пределом симметрии нанокристаллического вещества. Дело в том, что по мере снижения размера кристалла, характеризующегося набором элементов симметрии, наступает такой момент, когда происходит потеря некоторых элементов симметрии. Для наиболее широко распространенных кристаллов с объёмно-центрированной и гранецентрированной решеткой (см. раздел 3.1) такой критический размер равен трем координационным сферам, что для

случая железа составляет около 0,5 нм, а для никеля - около 0,6 нм. Величина верхнего предела обусловлена тем, что заметные и интересные с практической точки зрения изменения физико-механических свойств (прочности, твердости, коэрцитивной силы и др.) твёрдых веществ начинаются при снижении размеров зерен (кристаллитов) именно ниже 100 нм. В связи с этим одной из приоритетных задач нанохимии является установление связи между размером наночастицы и её свойствами.

Современное знание законов внутреннего строения кристаллов позволяет осуществить направленный синтез веществ, получение наночастиц с заранее заданными полезными свойствами.

## 1. Симметрия

Термин «*симметрия*» (от греч. *σῑμμετρία* - соразмерность, синонимы – однородность, пропорциональность, гармония), как предполагают, ввёл в обиход Пифагор (VI до н. э.), обозначив им, пространственную закономерность в расположении одинаковых фигур или их частей. Он же определил и отклонение от симметрии как *асимметрию*.

Признание симметрии, присущей какому-либо объекту, есть следствие нашего повседневного опыта. Природа даёт множество примеров симметрии, одним из которых является геометрически правильная многогранная форма кристаллов. Что же такое кристаллы?

*Кристаллы* определяют как твердые тела с упорядоченным внутренним строением на уровне атомов и молекул, т. е. тела, обладающие трехмерно-периодической пространственной атомной структурой и имеющие вследствие этого при определенных условиях образования *форму многогранников*. Способность кристаллов *самоограняться*, т. е. способность при определенных условиях принимать естественную многогранную форму, издавна поражала людей. Шарик, вырезанный из кристалла кварца или квасцов, в растворе этого же соединения покрывается гранями, в то время как шарик из кварцевого стекла остается неизменным. То же самое произойдет и с обломками этих веществ. Этот пример иллюстрирует не

только способность кристаллов самоограняться, но и их *анизотропию*, проявляющуюся *в различии свойств* в данном случае скоростей роста *по разным направлениям*, а также симметрию. Великий русский кристаллограф Е. С. Федоров писал: «*Симметрия* — это свойство геометрических тел повторять свои части или выражаясь точнее, свойство их в различных положениях приходить в совмещение с первоначальным положением». В огранении проявляет себя правильное внутреннее строение кристаллического вещества. Наличие в кристалле порядка — *однородности* — важное следствие, вытекающее из взаимодействия слагающих его структуру атомов. Расстояние между двумя атомами в кристалле при определенной температуре имеет вполне определенную величину. Это значит, что, если мы попытаемся его искусственно увеличить, атомы, противясь этому, будут притягиваться, если же уменьшить — атомы будут отталкиваться, стремясь восстановить определенное расстояние, при котором силы отталкивания и притяжения уравниваются друг друга. Речь, разумеется, идет о расстоянии между положениями, около которых атомы совершают колебания.

Наиболее общими макроскопическими свойствами кристаллов, таким образом, являются *однородность, анизотропия и симметрия* кристаллического пространства. Симметрия предстает как свойство кристаллического вещества. Именно поэтому изложение кристаллохимических знаний начинается с выяснения сущности понятия «*симметрия*», изучения законов симметрии.

### **1.1. Элементы симметрии и операции симметрии**

*Симметричным объектом (фигурой)* является объект (фигура), который может совмещаться сам с собой в результате симметричных преобразований. Отражения и вращения, приводящие фигуру в совмещение с самой собой, называются *преобразованиями симметрии*, или *симметричными операциями*. Воображаемые плоскости, линии и точки, с помощью которых осуществляются эти отражения и вращения, называются *элементами симметрии*. Существует много способов описания симметрии

объекта. Химики обычно имеют дело с молекулами (конечные фигуры). Их симметрия становится очевидной, когда молекулы исследуются в равновесных конфигурациях: атомы считаются фиксированными в их средних положениях. При выяснении симметрии молекулы, прежде всего, выбирают в ней отправную точку, затем рассматривают симметрию линий и плоскостей относительно этой точки (**точечная симметрия**). Отдельные молекулы, апериодические структуры (квазикристаллы), атомные кластеры (частицы, содержащие небольшое число атомов) и другие неперриодические фигуры в отличие от кристаллических твердых тел не ограничены симметрией, которой они могут обладать. Точечную симметрию можно использовать и для описания симметрии кристаллов, но для них большое значение имеют также элементы симметрии периодических фигур (**трансляционная симметрия**). Точечная симметрия не должна нарушать требований трансляционной симметрии. Для описания точечной симметрии используются **элементы симметрии первого (I) и второго рода (II)**. **Поворотные оси симметрии и тождественный элемент** являются элементами симметрии I рода. **Зеркальная плоскость, центр инверсии, оси несобственного вращения (инверсионная и зеркально-поворотная)** относятся к элементам симметрии II рода. Элементы симметрии имеют свои обозначения. В течение долгого времени для обозначения симметрии кристаллов использовались **символы Бравэ (СБ)** или **формулы симметрии**, в которых подряд записываются все элементы симметрии объекта. В литературе по кристаллографии, квантовой химии, спектроскопии, кристаллохимии наряду с **международной символикой (МС)** или **символами Германа – Могена** широко используется **символика Шенфлиса (СШ)**. Обозначения элементов симметрии, применяемые в СШ, МС, СБ представлены в таблице 1. Каждый из элементов симметрии имеет связанную с ним **операцию симметрии**. После применения **операции симметрии** к объекту его положение может измениться. Но если это не так, то принято говорить, что объект обладает **операцией симметрии** и

соответствующим *элементом симметрии*. Операции симметрии могут быть закрытыми и открытыми. *Закрытые операции симметрии* и связанные с ними *элементы симметрии* приведены в таблице 1. *Открытые операции симметрии* присущи только бесконечным фигурам и будут рассмотрены в разделах 2.1 и 3.2. Иллюстрация действия элементов симметрии I (а, б) и II (в, г) родов и их реализация в кристаллах представлены на рис. 1.1.

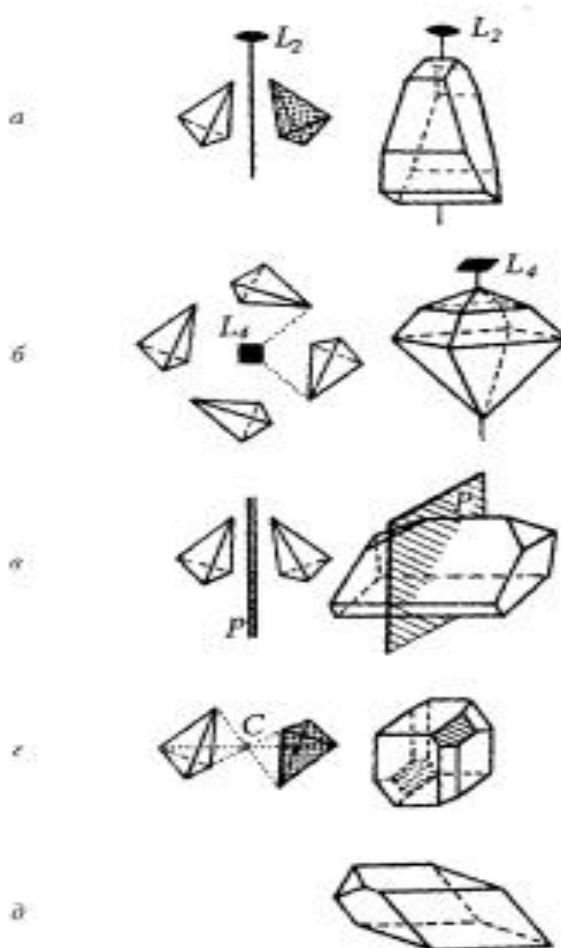


Рис. 1.1. Иллюстрация действия элементов симметрии I (а, б) и II (в, г) родов и их реализация в кристаллах

*Поворотные оси* симметрии 2-го порядка ( $L_2$ ) и 4-го порядка ( $L_4$ ) показаны на примерах кристаллов (рис. 1.1 а, б) лактозы ( $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$ ) и фторида серебра ( $AgF \cdot H_2O$ ) соответственно. Величина угла поворота ( $\alpha$ ) определяет *порядок оси симметрии* —  $n$ , равный числу самосовмещений при полном повороте на  $360^\circ$  ( $n = 360^\circ / \alpha$ ). *Зеркальная плоскость* ( $P$ ) задаёт операцию отражения (рис. 1.1.в), при которой правая часть фигуры (или



фигура), отражаясь в плоскости как в «двухстороннем зеркале», совмещается с левой ее частью (фигурой). В результате этот элемент симметрии связывает **энантиоморфные фигуры**, т. е. какую-либо фигуру (или ее часть) с её зеркальным отражением. Энантиоморфные фигуры могут быть связаны и другим элементом симметрии — **центром инверсии  $C$**  (или **центром симметрии**), как бы «зеркальной точкой», «отражаясь» (инвертируясь) в которой правая фигура не только переходит в левую, но и как бы переворачивается. Точка инверсии при этом играет роль фокуса линзы фотоаппарата, и связанные ею фигуры соотносятся как предмет и его изображение на фотопленке. Итак, симметричное преобразование в центре симметрии – это зеркальное отражение в точке. Любой точке фигуры, обладающей центром инверсии, соответствует эквивалентная точка на продолжении прямой, соединяющей первую точку с центром, при этом расстояния от центра до обеих точек равны между собой.

Поэтому каждой вершине centrosymmetric многогранника - кристалла аксинита  $Ca_2(Fe, Mn)Al_4BSiO_4O_{15}(OH)$ , представленного на рис. 1.1.г, соответствует равноудаленная от центра (совпадающего с центром тяжести этого многогранника) эквивалентная вершина. Каждому ребру многогранника соответствует равноудаленное, равное, но противоположно направленное (антипараллельное) ребро, а каждой грани — равноудаленная, равная, но антипараллельная грань (см. рис. 1.1.г). Ось 1-го порядка, задающая поворот на  $360^\circ$  или операцию идентичности (**тождественный элемент симметрии**), показана на примере гипотетического кристалла без каких-либо элементов симметрии (рис. 1.1.д).

Таблица 1

### Элементы симметрии и связанные с ними операции

Элемент	Символ			Операция	Изображение на плоскости	
	СШ	МС	СБ		Параллельная	Перпендикулярная
Центр инверсии (или центр симметрии) – особая точка внутри фигуры	$i$ или $C_i$	$\bar{1}$	$C$	Проекция через центр симметрии на равное расстояние на другой стороне от центра	● ○	● ○
Поворотная ось (ось			$L_n$	Поворот по часовой		

собственного вращения)	$C_2$	2	$L_2$	стрелке вокруг оси на угол $\alpha = 360^\circ / n$		
	$C_3$	3	$L_3$			
	$C_4$	4	$L_4$			
	$C_6$	6	$L_6$			
Горизонтальная зеркальная плоскость, перпендикулярная главной оси (оси высшего порядка)	$\sigma_h$	$m$	$P$	Отражение в плоскости симметрии		$=$
Вертикальная зеркальная плоскость, содержащая главную ось	$\sigma_v$	$m$	$P$	Отражение в плоскости симметрии		$\parallel$
Диагональная зеркальная плоскость, содержащая главную ось $C_n$ ; эта плоскость делит пополам угол, образованный двумя горизонтальными осями $C_2$ , которые перпендикулярны главной оси высшей симметрии $C_n$	$\sigma_d$			Отражение в плоскости симметрии		$//$
Ось несобственного вращения (инверсионная или зеркально-поворотная ось)	$C_{n,i}$	$\bar{n}$	$L_{n,i}$	Поворот по часовой стрелке вокруг оси на угол $\alpha = 360^\circ / n$ и отражение в центре инверсии (инверсионная ось) или в плоскости, перпендикулярной этой оси или зеркальной плоскости (зеркально-поворотная ось)		
	$C_{3,i}$	$\bar{3}$	$L_{3,i}$			
	$C_{4,i}$	$\bar{4}$	$L_{4,i}$			
	$C_{6,i}$	$\bar{6}$	$L_{6,i}$			
Тождественный элемент	$E$	$E$	$E$	Операция, соответствующая вращению на угол $360^\circ/1$ вокруг любой оси.		

Рассмотренные выше элементы симметрии — поворотные оси, зеркальная плоскость и центр инверсии — часто называют **простыми**, так как каждый из них задает лишь одну симметрическую операцию.

**Сложные элементы симметрии** позволяют совмещать равные фигуры (или их части) путем двойной операции — поворота (операции I рода) и отражения (операции II рода). **Инверсионная ось симметрии** ( $\bar{n}$ ) представляет собой сочетание оси вращения и одновременного отражения

(инверсии) в центре симметрии. Инверсионные оси ( $\bar{n}$ ) можно заменить на так называемые **зеркально-поворотные оси** ( $S_n$ ). В общем случае, зеркально-поворотная ось  $S_n$ , как и инверсионная ось  $\bar{n}$  - это прямая, несущая на себе особую точку  $C$ . Однако специфическое свойство зеркально-поворотной оси определяется иначе: фигура, обладающая такой осью, должна совмещаться сама с собой при повороте вокруг данной прямой на угол  $360^\circ/n$  и отражении в плоскости, проходящей через особую точку, и перпендикулярной оси поворота. Каждую инверсионную ось можно рассматривать как зеркально-поворотную, но соотношение между порядками этих осей в общем случае оказывается не столь простым. Оно выражается следующими правилами.

1. Инверсионные оси нечетных порядков эквивалентны зеркально-поворотным осям удвоенных порядков ( $\bar{n} = S_{2n}$ ). Так,  $\bar{1} = S_2$ ,  $\bar{3} = S_6$ .

2. Зеркально-поворотная ось первого порядка эквивалентна плоскости симметрии.

3. Инверсионные оси четных порядков эквивалентны зеркально-поворотным осям тех же порядков, т.е.  $\bar{n} = S_n$ .

Таким образом, существуют альтернативные классификации элементов симметрии, включающие: 1) поворотные и инверсионные оси; 2) поворотные и зеркально-поворотные оси.

Набор элементов симметрии не может быть произвольным. Он подчиняется ряду теорем, знание которых существенно облегчает анализ симметрии фигуры.

**Теорема 1.** Линия пересечения двух плоскостей симметрии является осью симметрии. Угол поворота вокруг этой оси  $\alpha$  вдвое больше угла между плоскостями.

**Теорема 1 а (обратная).** Поворот вокруг оси симметрии на угол эквивалентен отражению в двух плоскостях симметрии, проходящих вдоль оси. Угол между плоскостями равен  $\alpha/2$ , причем отсчет угла производится в

направлении поворота.

**Теорема 2.** Точка пересечения чётной оси симметрии с перпендикулярной ей плоскостью симметрии есть центр симметрии.

**Теорема 2 а (обратная).** Если есть чётная ось симметрии и на ней центр симметрии, то перпендикулярно этой оси проходит плоскость симметрии.

**Теорема 2 б (обратная).** Если есть центр симметрии и через него проходит плоскость симметрии, то перпендикулярно этой плоскости через центр проходит чётная ось симметрии.

**Теорема 3.** Если есть ось симметрии порядка  $n$  и перпендикулярно к ней проходит ось 2-го порядка, то таких осей  $n$ .

**Теорема 4.** Если есть ось симметрии порядка  $n$  и вдоль нее проходит плоскость симметрии, то таких плоскостей  $n$ .

**Теорема 5.** При наличии двух пересекающихся осей симметрии всегда следует искать третью равнодействующую ось, проходящую через точку пересечения двух первых (теорема Эйлера).

Эти теоремы показывают, что наличие в фигуре двух простых элементов симметрии обязательно вызывает присутствие хотя бы еще одного элемента симметрии.

## 1. 2. Группы симметрии

Рассмотрев все взаимодействия элементов симметрии объекта, можно получить **полную совокупность операций симметрии**, называемую **видом, группой симметрии**.

**Совокупность операции симметрии**, при которых хотя бы одна точка пространства инвариантна (остаётся неподвижной), называют **точечными группами симметрии** (или **классом** в кристаллографии). Так, при операции инверсии точка, совпадающая с центром инверсии, остается на месте; при отражении в плоскости симметрии точки, принадлежащие этой плоскости, также оказываются неподвижными, также как точки, расположенные на поворотных осях симметрии.

В общем виде группу симметрии, относящуюся к трехмерному пространству можно записать как  $G_n^m$ , где  $m$  - размерность пространства,  $n$  - число измерений, по которым наблюдается периодичность. Тогда  $G_0^3$  - точечные группы симметрии, описывающие симметрию конечных и бесконечных непериодических фигур (имеют хотя бы одну неповторимую точку).  $G_1^3$  - группы симметрии объемных периодических цепей, стержней.  $G_2^3$  - группы симметрии объемных периодических в двух измерениях слоёв.  $G_3^3$  - пространственные или Федоровские группы, которые описывают симметрию трехмерных фигур, периодичных в трех измерениях.

### 1.2. 1. Обозначения точечных групп симметрии

Первая из двух альтернативных классификаций элементов симметрии, рассмотренных выше, лежит в основе международной символики групп симметрии, а вторая используется в символике Шенфлиса. Рассмотрим правила построения и особенности обозначения точечных групп симметрии непериодических объектов в названных системах обозначений.

В международной системе обозначений сначала записывают цифру – символ главной оси симметрии (2, 3, 4, 5, 6), затем столько раз пишут символы  $m$  или 2, сколько плоскостей или осей второго порядка существуют совместно с главной осью. Если плоскость симметрии перпендикулярна главной оси, то перед ее символом  $m$  ставят косую черту, если она параллельна, то черту не ставят. Таким образом, запись  $4mm$  обозначает группу с одной осью четвертого порядка и двумя системами плоскостей симметрии, пересекающихся по этой оси;  $4/m$  или  $\frac{4}{m}$  – группу, которой отвечает одна ось четвертого порядка с перпендикулярной ей плоскостью симметрии. При использовании международной символики необходимо всегда иметь в виду теоремы о сочетании элементов симметрии. Так, в символе  $nm$  плоскость  $m$  проходит вдоль оси  $n$ -го порядка, согласно соответствующей теореме подразумевается, что общее число плоскостей

должно быть  $n$ . Символ  $n/m$  означает, что единственная плоскость  $m$  перпендикулярна оси  $n$ . Согласно теореме подразумевается, что если  $n$  чётное, то кроме оси и плоскости имеется ещё и центр симметрии. Центр симметрии обозначается его инверсионным аналогом — осью 1-го порядка —  $\bar{1}$  (читается «один с чертой»). Инверсионные оси симметрии обозначают символами  $\bar{3}$ ,  $\bar{4}$ ,  $\bar{5}$ ,  $\bar{6}$ .

В системе обозначений Шенфлиса используется одна прописная буква с одним или двумя подстрочными индексами. Буква C (от слова cyclic – циклическая) употребляется в записи тех точечных групп, которые имеют только главную ось; буква D - (от слова diagonal – диагональная) – для точечных групп с одной или более осями второго порядка, перпендикулярными главной оси; буква S - (от слова sphenoidal – клиновидная) – для точечных групп с зеркально-поворотной осью. Буквы T и O - (от слов tetrahedral – тетраэдрическая и octahedral – октаэдрическая) используются для обозначения кубических групп. Буква I (от слова icosahedral – икосаэдрическая) обозначает группы с осями пятого порядка. Подстрочные индексы, следующие за прописной буквой, могут быть цифрами или буквами. Цифровые индексы 1, 2, 3, 4, 5, 6 при буквах C, D, S, T, O, I указывают порядок главной оси. Буквенные индексы могут быть такие: i, s, h, v, d. Они означают соответственно: i (inversion) – центр симметрии, s (single) – единственная плоскость симметрии, h (horizontal) – горизонтальная плоскость симметрии, v (vertical) – вертикальная плоскость симметрии, d (diagonal) – диагональная, т.е. делящая пополам угол между двумя горизонтальными осями, которые перпендикулярны главной оси. Запись  $C_{4v}$  обозначает группу с одной осью четвертого порядка и вертикальными плоскостями симметрии.

Таким образом, используя международную символику и символику Шенфлиса, можно сделать два равноценных описания симметрии неперiodического объекта.

### 1. 2. 2. Предельные группы симметрии

Поскольку порядок симметрии в принципе может быть сколько угодно большим целым числом, существует бесчисленное множество разных точечных групп. Однако набор элементов симметрии, входящих в группу, их относительная ориентация должны подчиняться теоремам, сформулированным выше, поэтому удастся выделить *семь семейств точечных групп*, которые называют также *предельными группами симметрии или группами Кюри*. *Предельные группы симметрии* – точечные группы симметрии, содержащие *оси симметрии бесконечного порядка* ( $\infty$ ). Предельные группы симметрии, соответствующие им геометрические образы и примеры точечных групп представлены в приложении 1. Точечные группы, составляющие данное семейство или предельную группу, во многом сходны. В итоге можно составить ясное представление о многообразии точечных групп, несмотря на то, что количество их бесконечно. Подобное знакомство совершенно необходимо каждому, кто хочет уметь уверенно пользоваться аппаратом этих групп.

### 1. Семейство вращающегося конуса

Фигура, которая совмещается сама с собой при повороте на любой угол, имеет ось бесконечного порядка ( $\infty$ ). Примером такой фигуры является конус. Однако конус имеет ещё и бесчисленное множество плоскостей симметрии, проходящих через ось  $\infty$ . Все эти плоскости исчезают, если рассматривать равномерно вращающийся (направо или налево) круговой конус. Отсюда и название семейства. Очевидно, что группа  $\infty$  (правая и левая) является предельной для точечных групп вида  $n$  или  $C_n$ , содержащих лишь одну поворотную ось, например, 1, 2, 3, 4, 5, 6. В этих группах нет поперечных элементов симметрии, поэтому концы осей геометрически не эквивалентны. Поворотная ось является *полярным направлением*. *Полярным* называется *направление*, концы которого геометрически и физически не эквивалентны. В связи с этим предельную группу  $\infty$  называют полярной.

## 2. Семейство скрученного цилиндра

Если к каждой поворотной оси, входящей в семейство вращающегося конуса, добавить перпендикулярную ось второго порядка, получится ещё одно семейство точечных групп. Каждая из этих групп, содержит кроме оси  $n$ -го порядка  $n$  осей второго порядка, расположенных в перпендикулярной плоскости и образующих между собой углы  $180^0/n$ . Если порядок главной оси нечётный, прямые, по которым проходят оси второго порядка, эквивалентны. В случае чётного порядка главной оси существует два типа таких прямых и, соответственно, два типа осей. Отсюда следует, что предельной группой будет  $\infty 2$  (правая и левая), содержащая в качестве одной главной оси симметрии ось бесконечного порядка и бесчисленное множество побочных осей второго порядка. Примером фигуры, принадлежащей к предельной группе  $\infty 2$ , может служить цилиндр, концы которого закручены в разные стороны. К этому семейству относятся точечные группы вида  $2, n2, n22, nn2 (D_n)$ .

## 3. Семейство неподвижного конуса

Точечные группы, относящиеся к этому семейству, получаются, если каждой поворотной оси, входящей в семейство вращающегося конуса, добавить плоскость  $m$ , проходящую через эту ось. Тогда в каждой точечной группе возникает  $n$  таких плоскостей. Примером фигуры, имеющей симметрию  $\infty m$ , является неподвижный конус. Это семейство точечных групп вида  $nm$  и  $ntm (C_{nv})$ , являющихся полярными.

## 4. Семейство вращающегося цилиндра

Группа вращающегося цилиндра  $\infty/m$  (правая и левая) имеет ось бесконечного порядка, поперечную плоскость симметрии и центр инверсии. Ось симметрии не полярна: оба её конца можно совместить друг с другом путём отражения в поперечной плоскости симметрии. В это семейство входят точечные группы вида  $\bar{n}, n/m (C_{nh}$  или  $S_n$ ).

## 5. Семейство неподвижного цилиндра



Если к каждой из групп предыдущего семейства добавить плоскость симметрии  $m$ , проходящую через ось, получается семейство неподвижного цилиндра, которое обозначается как  $\infty/mmm$  или  $\frac{\infty}{m}mm$  ( $D_n, D_{nd}$ ).

Оси, для которых  $n \geq 3$ , называются **осями высшего порядка**. Точечные группы, которые не содержат ни одной такой оси, объединяются в **низшую категорию**. Точечные группы, содержащие одну ось высшего порядка (или несколько таких осей, но проходящих по одной прямой), принадлежат **средней категории**. Выше были рассмотрены семейства, содержащие точечные группы этих двух категорий. Теперь познакомимся с группами **высшей категории**, содержащими несколько осей высшего порядка, которые не совпадают по направлению. Существуют две такие группы, которые служат основой для деления групп высшей категории на два семейства.

### 6. Семейство шара с вращающимися точками поверхности

Для групп этого семейства (точечные группы 23, 432, 532 или T, O, I) характерно отсутствие инверсионных осей. Если расположить в пространстве какие-либо две поворотные оси высшего порядка в такой относительной ориентации, которая не встречалась ни в одной из перечисленных групп, а затем рассмотреть, какие элементы симметрии при этом возникают, то окажется, что всякая прямая, проходящая через точку пересечения исходных осей, является осью  $\infty$ .

В итоге получается предельная группа, которую можно обозначить  $\infty/\infty$ . Такая предельная группа содержит бесчисленное множество осей бесконечного порядка, без плоскостей и центра симметрии. Её называют **группой вращений (K)**. Она содержит всевозможные повороты вокруг всевозможных осей. Геометрическим образом, иллюстрирующим такую симметрию, является шар, в котором все точки поверхности вращаются в одном направлении (например, по часовой стрелке) вокруг соответствующего радиуса. Поэтому предельная группа  $\infty/\infty$  может быть правой и левой.

## 7. Семейство шара

Добавление плоскостей симметрии к любой из групп предыдущего семейства в какой-либо иной ориентации приводит к возникновению бесчисленного множества осей высшего порядка. В итоге всякая прямая, проходящая через центр, окажется осью бесконечного порядка, а всякая плоскость – плоскостью симметрии. Так получается предельная группа, обозначаемая  $\infty/\infty m$  и описывающая симметрию шара. Её называют **полной ортогональной группой** ( $K_h$ ). Эта группа содержит в себе всевозможные повороты и повороты с инверсией вокруг всевозможных осей. Например,  $m\bar{3}m$ ,  $m\bar{5}m$  ( $O_h$ ,  $I_h$ ). Все точечные группы симметрии всех семейств являются ее подгруппами.

Влияние симметрии на все физические явления определяются **общим принципом симметрии**, который сформулировал П. Кюри:

*Если определенные причины вызывают соответствующие следствия, то элементы симметрии причин должны проявляться в вызванных ими следствиях. Если в каких-либо явлениях обнаруживается определенная диссимметрия (нарушение, расстройство симметрии), то эта же диссимметрия должна проявляться в причинах, их породивших.*

Это универсальный принцип. Он применим ко всем физическим явлениям. Примеры его использования представлены в приложении 1. Так, симметрией  $\infty m$  обладает однородное электрическое поле. Магнитное поле прямолинейного тока и постоянного магнита имеет симметрию  $\infty/m$ . Глубокий физический смысл разной симметрии магнитного и электрического полей отражен в уравнениях Максвелла: для полярного вектора индукции  $\mathbf{D}$  электрического поля  $\operatorname{div}\mathbf{D}=\rho$ , где  $\rho$  – объемная плотность заряда, а для аксиального вектора индукции  $\mathbf{B}$  магнитного поля  $\operatorname{div}\mathbf{B}=0$ . Эти два уравнения математически выражают тот факт, что силовые линии электрического поля не замкнуты, имеются положительные и отрицательные заряды, на которых начинается и кончается полярный вектор его напряженности  $\mathbf{E}$ , а силовые линии магнитного поля замкнуты из-за

отсутствия магнитных зарядов и зеркального равенства полюсов магнита. Северный и южный полюсы магнитного поля преобразуются друг в друга с помощью операции симметрии, присущей самому магнитному полю.

Понятие предельных групп симметрии оказывается чрезвычайно целесообразным при получении и изучении свойств атомных кластеров, наночастиц, аperiодических структур (квазикристаллов), нанотрубок (приложение 1). Так, углеродные нанотрубки, представляющие собой протяжённые цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров, состоят из одной или нескольких свёрнутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей (графенов) и заканчиваются обычно полусферической головкой.

Точечные группы симметрии кристаллических многогранников (классы симметрии) являются подгруппами предельных групп. Поэтому понятие предельных групп симметрии используется при изучении физических свойств кристаллов (см. примеры в приложении 1) и их зависимости от внешних воздействий. Например, в кристалле под действием механического напряжения или деформации может возникать электрическая поляризация, величина и знак которой зависят от приложенного напряжения. Это явление называют пьезоэлектрическим эффектом. В кристаллах центральных и планаксиальных классов, относящихся к семействам  $\infty/m$  и  $\infty/mmm$ , не может возникать пьезоэлектрический эффект, так как в них нет полярных направлений.

Кристаллы имеют трехмерно-периодическую пространственную атомную структуру, поэтому прежде чем перейти к рассмотрению точечных групп, используемых для описания их симметрии, нужно познакомиться с элементами структурной кристаллографии (разделы 2. 1-2. 3.).

### **1.2.3. Полярность и хиральность**

Эффективность аппарата симметрии позволяет продемонстрировать обсуждение двух важнейших свойств молекул, таких как полярность и

хиральность, в значительной мере, определяющих структуру молекулярных кристаллов. **Полярными** – называют **молекулы**, обладающие ненулевым дипольным моментом. На уровне точечной или точечно-штриховой модели молекулы, в которой каждому атому приписывают эффективный заряд  $q_i$ , локализованный на  $i$ -том ядре, дипольный момент определяется выражением  $\mu = \sum q_i r_i$ , где  $r_i$  – радиус-векторы атомов (ядер) в какой-либо системе координат. Очевидно, что при любом определении дипольного момента вектор  $\mu$  должен совпадать с **единичным полярным направлением**. **Единичным** называется направление, которое представляет собой систему с кратностью 1, т.е. не размножается симметрическими операциями. Следовательно, полярными могут быть молекулы, точечные группы симметрии, которых относятся к семействам  $\infty$ ,  $\infty m$ . Но вместе с тем, симметрия сама по себе никогда не даёт оснований утверждать, что молекула должна обладать сколько-нибудь значительным, экспериментально фиксируемым дипольным моментом. Количественные характеристики вектора  $\mu$  зависят от природы молекулы (её атомного состава и строения). С аналогичным соотношением между симметрией молекулы и её свойствами нередко приходится встречаться и в других случаях.

Соединения, молекулы которых хиральны, могут проявлять **оптическую активность** (вращать плоскость поляризации луча). **Хиральностью** принято называть способность фигуры не совмещаться со своим зеркальным отражением. Фигуры, обладающие таким свойством, называются **хиральными**, а не обладающие им – **ахиральными**. Эти термины происходят от греческого слова « $\chi\epsilon\iota\rho$ », что значит «рука». Действительно человеческая рука наглядный пример хиральности. Хиральные фигуры существуют в виде двух зеркальных форм – **энантиомеров**. Хиральность и ахиральность непериодической фигуры можно предсказать, исходя из её точечной группы симметрии. Фигура ахиральна, если группа содержит какую – либо инверсионную ось ( $\infty m$ ). В противном случае она обладает

хиральностью ( $\infty, \infty/\infty$ ).

Взаимная ориентация гексагональной (см. раздел 2.2) сетки графита и продольной оси углеродной нанотрубки (приложение 1) определяет очень важную её структурную характеристику, которая получила название **хиральность**. Хиральность характеризуется двумя целыми числами ( $m, n$ ), которые указывают местонахождение того шестиугольника сетки, который в результате свертывания должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат. Особый интерес представляют однослойные углеродные нанотрубки с хиральностью (10,10), которые обладают металлическим типом проводимости и имеют повышенную стабильность и устойчивость по сравнению с трубками других хиральностей.

Исходя из сказанного о симметрии, можно сделать вывод, что у любого материального объекта существуют симметричные уровни структурной организации, взаимодействующие с другими и проявляющиеся в системе свойств объекта и его взаимодействий со средой. **Симметрия** как наиболее общая закономерность, присущая строению и свойствам вещества, является одним из фундаментальных понятий.

## 2. Элементы структурной кристаллографии

### 2. 1. Пространственная решетка и структура кристалла

Из представления об однородности кристалла, трехмерной периодичности в расположении составляющих его одинаковых материальных частиц возник абстрактный геометрический образ – бесконечная **пространственная решетка**. Для ее построения достаточно задать в пространстве четыре точки так, чтобы на одной прямой было не больше двух точек, а в одной плоскости – не больше трех. Остальные точки бесконечной решетки, которые называются **узлами решетки**, получаются путем параллельных переносов (**трансляций**) в трех некомпланарных (не лежащие в одной плоскости) направлениях (**открытая операция симметрии**).

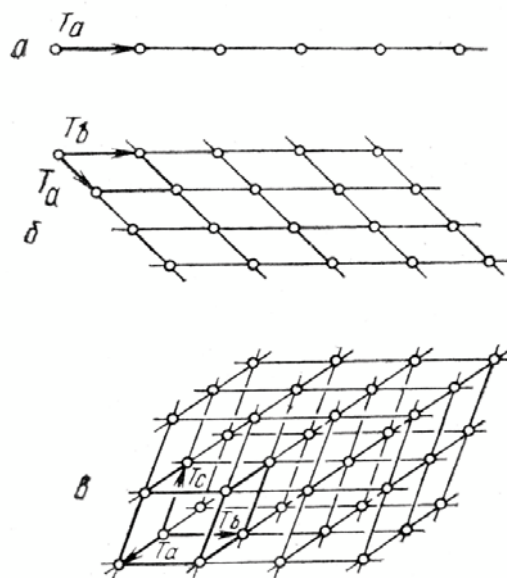


Рис. 2. 1. Узловой ряд (а), узловая сетка (б), пространственная решетка (в).  $T$  – трансляция

Другими словами, **пространственная решетка** представляет собой **систему эквивалентных точек**, преобразующихся друг в друга с помощью трёх трансляций или совокупность всех трансляций – **трансляционную группу**, или группу переносов. Совокупность узлов, расположенных на прямой, соединяющей любые два узла решётки, называется **узловым рядом** (рис. 2. 1. а). Узлы плоскости, определяемой тремя произвольными узлами, не лежащими на одной прямой, представляют собой **узловую сетку** (рис. 2. 1. б). Параллелепипеды, образованные узлами решетки, называются **ячейками решетки** (рис. 2. 1. в). Ячейка называется примитивной, если узлы располагаются только в вершинах ячейки (как на рис. 2. 1. в).

В одной и той же решетке можно выбрать различными способами бесконечное множество примитивных ячеек, отличающихся друг от друга по величине ребер (трансляций) и углов между ними (как на рис. 2. 2). Объем примитивной ячейки не будет зависеть от ее формы и останется постоянным - это объем, приходящийся на один узел решетки.

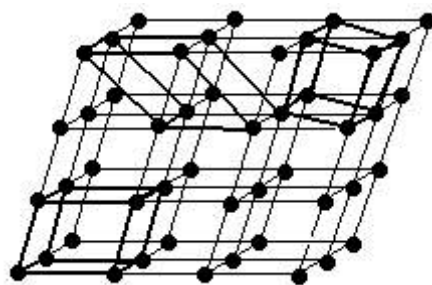


Рис. 2. 2. Различные способы выбора примитивных элементарных ячеек

Чтобы выбрать ячейку, наиболее полно отражающую все особенности данной решетки, или *элементарную ячейку* нужно придерживаться простых правил: 1) симметрия ячейки должна соответствовать симметрии решетки в целом; 2) число прямых углов в ячейке должно быть максимальным; 3) объем ячейки должен быть минимальным.

Пространственную решетку, таким образом, можно рассматривать также как систему параллельных *элементарных ячеек*, которые касаются друг друга целыми гранями и заполняют пространство без промежутков.

Узел пространственной решетки не обязательно отождествлять с атомом, ионом или материальной частицей, также как не обязательно отождествлять *кристаллическую структуру* с *пространственной решёткой*. Первый термин относится к реальной картине атомного строения кристалла, второй — к геометрическому образу, описывающему трехмерную периодичность в размещении атомов (или иных частиц) в кристаллическом пространстве. Иными словами, *структура кристалла* — это конкретное расположение материальных частиц в пространстве. Поскольку размещением материальных частиц в кристаллическом пространстве «управляет» пространственная решетка, можно считать, что *грань* кристалла — это *материализованная плоская сетка*, а его *ребро* — *материализованный узловой ряд*. Согласно *закону Браве* грани кристалла растут со скоростями, обратно пропорциональными плотностям их узловых сеток — *ретикулярным плотностям граней*. Поэтому, как

правило, хорошо развитые грани кристалла определяются узловыми сетками с наибольшей плотностью (ретикулярной плотностью) расположения в них узлов. Следовательно, ребра кристаллов соответствуют наиболее плотным узловым рядам решетки.

Взаимное расположение граней и ребер кристалла, таким образом, соответствует взаимному расположению узловых сеток и рядов пространственной решетки, а значит постоянно для данного вещества. Поэтому углы между гранями и ребрами кристаллов не зависят от случайных изменений условий кристаллизации, приводящих к изменению относительных размеров граней (и ребер), т. е. к искажению облика кристаллов. В этом суть **закона постоянства углов** Н. Стенона — первого закона кристаллографии (1669 г.): *«Хотя кристаллы одного и того же вещества (минерала) могут иметь разную форму, углы между их соответственными гранями остаются неизменными»*.

Таким образом, симметрия внешней формы кристалла отражает симметрию его структуры.

## **2. 2. Кристаллографические системы координат, категории и сингонии**

Выбор основных трансляций в структуре кристалла очень важен, потому что ими определяются **кристаллографические системы координат**. В анизотропной кристаллической среде удобно ориентироваться с помощью трёхмерной системы координат, выбранной в соответствии с симметрией кристалла. В общем случае это косоугольные координаты с неодинаковыми масштабными отрезками по осям:  $a \neq b \neq c$ ;  $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ . Применение таких координатных систем существенно упрощает аналитическое описание кристаллов. Направления кристаллографических осей координат соответствует направлением ребер **элементарной ячейки** кристалла, а масштабные отрезки по осям координат X, Y, Z — длинам этих ребер, т. е. трансляциям **a**, **b**, **c** (как на рис. 2. 1. в). Угловые характеристики координатной системы (углы элементарной ячейки) — углы между осями X, Y, Z:  $\alpha = \angle YZ$ ,  $\beta = \angle XZ$ ,  $\gamma = \angle XY$ .



Три возможности соотношений единичных векторов —  $a = b = c$ ,  $a = b \neq c$ ,  $a \neq b \neq c$  — позволяют разделить кристаллографические координатные системы, а, следовательно, и классы симметрии на три группы — три **категории кристаллов**:

- кристаллы **высшей категории** ( $a = b = c$ ) характеризуются полной эквивалентностью координатных осей, что связано с присутствием в группах симметрии таких кристаллов нескольких осей высшего порядка;
- кристаллы **средней категории** ( $a = b \neq c$ ) характеризуются частичной эквивалентностью координатных осей, связанной с присутствием в их группах симметрии лишь одной оси высшего порядка;
- кристаллы **низшей категории** ( $a \neq b \neq c$ ) характеризуются полной неэквивалентностью координатных направлений, которая объясняется отсутствием в них осей высшего порядка.

Рассмотрев угловые соотношения в каждой из перечисленных категорий, можно вывести все кристаллографические координатные системы.

Поскольку симметрия внешней формы кристалла отражает симметрию его структуры, то систему координат можно выбрать также и по ребрам кристаллического многогранника. Именно так были выбраны кристаллографические системы координат и произведено разделение кристаллов на **сингонии** (от греч *syn* — вместе, *gonia* — угол) или системы (К. С. Вейсс, 1814 г.). В сингонию объединяются кристаллы, у которых одинакова симметрия элементарных ячеек их структур и одинакова кристаллографическая система осей координат (табл. 2).

Таблица 2

**Характеристики координатных систем шести сингоний в трёх кристаллографических категориях**

Категория	Степень эквивалентности координатных	Угловые характеристики координатных систем	Сингонии
-----------	--------------------------------------	--	----------

	направлений		
Низшая	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ \neq 120^\circ$	триклинная
		$\alpha = \beta = 90^\circ \gamma \neq 90^\circ \neq 120^\circ$	моноклинная
		$\alpha = \gamma = 90^\circ \beta \neq 90^\circ \neq 120^\circ$	
		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	ромбическая
Средняя	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	тетрагональная
		$\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$	гексагональная
Высшая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	кубическая

Кристаллы низшей категории не имеют осей симметрии порядка выше, чем 2, а единичных направлений несколько. К низшей категории относятся три сингонии: **триклинная, моноклинная и ромбическая**. В кристаллах триклинной сингонии нет ни осей, ни плоскостей симметрии; у моноклинных кристаллов может быть как ось, так и плоскость симметрии, но не может быть нескольких одинаковых элементов симметрии: нескольких осей или плоскостей. Последнее условие обязательно для ромбических кристаллов: каждый кристалл ромбической сингонии имеет несколько одинаковых элементов симметрии. Элементарная ячейка кристаллов триклинной сингонии — косоугольный параллелепипед, моноклинной — параллелепипед с одним косым углом, а ромбической — прямоугольный параллелепипед («кирпичик»). Кристаллы низшей категории наименее симметричны с ярко выраженной анизотропией свойств.

Средняя категория включает две сингонии: **тетрагональную, гексагональную**, координатные системы которых обслуживают кристаллы с осями 4 или  $\bar{4}$ , 3 или  $\bar{3}$  и 6 или  $\bar{6}$ -го порядков соответственно. У этих кристаллов особенно заметно различие физических свойств вдоль и поперёк главной оси симметрии. Элементарная ячейка кристаллов тетрагональной сингонии — призма с квадратным основанием, а гексагональной — прямоугольная призма, в основании которой ромб с углами  $120^\circ$ , или ромбоэдр. Его удобно представить как куб, равномерно растянутый или сжатый вдоль одной из его пространственных диагоналей, так что  $a = b = c$ ,

$\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$ . Характерные формы кристаллов средней категории — призмы, пирамиды и др. Высшая категория включает одну сингонию – *кубическую*, характеризующуюся несколькими осями высшего порядка, в частности четыре оси 3, расположенные как пространственные диагонали куба. Элементарная ячейка — куб. Кристаллы этой сингонии обладают высокой симметрией. Их внешние формы, как правило, изометричны, т. е. развиты примерно одинаково во все стороны, как куб, октаэдр, тетраэдр. Многие физические свойства (электропроводность, теплопроводность, показатель преломления) в этих кристаллах изотропны как в аморфных веществах, а анизотропия таких свойств как упругость, электрооптический эффект гораздо слабее, чем у кристаллов других категорий.

### 2. 3. Международные обозначения классов симметрии

В кристаллохимии международная символика используется шире, чем символика Шенфлиса и формулы симметрии, поскольку международный символ класса симметрии, чётко указывающий на ориентацию кристалла относительно выбранных координатных осей, является более информативным. Международный символ состоит в общем случае из трех позиций, на которых регистрируются неэквивалентные особые направления — оси симметрии (поворотные или инверсионные). Схему построения международных символов удобно представить в виде следующей таблицы (табл. 3).

Таблица 3

Схема построения международных символов

Категория	Позиция символа		
	I	II	III
	Особые направления		
Низшая $a \neq b \neq c$	X	Y	Z
Средняя $a = b \neq c$	Z	X=Y	$\alpha/2$ диагональное (или апофемальное)
Высшая $a = b = c$	X=Y=Z	3	$\alpha/2$

Поворотные оси симметрии обозначают арабскими цифрами, соответствующими их порядку, — 1, 2, 3, 4, 6. Из сложных осей в международных символах используют только инверсионные. Обозначают их также цифрой, но с черточкой над ней —  $\bar{3}$ ,  $\bar{4}$ ,  $\bar{6}$ . Центр инверсии обозначается его инверсионным аналогом — осью 1-го порядка —  $\bar{1}$  (читается «один с чертой»). Если ось симметрии ( $n$ ) совпадает с нормалью к плоскости (перпендикулярна к плоскости)  $m$ , то их записывают в виде дроби ( $\frac{2}{m}$ ): в числителе — ось, в знаменателе — нормаль к плоскости. Однако, если ось  $n$  является порожденной другими элементами симметрии, уже зарегистрированными в символе, то ее обозначение, как правило, опускают, оставляя лишь символ плоскости  $m$  (например,  $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m} = mmm$ ). Если ось  $n$  является главной в средней категории или мы её потеряем, не записав в символе, тогда её обозначение приводят в символе.

Познакомимся с правилами построения и характерными особенностями международных символов групп симметрии на примере средней категории — тетрагональной и гексагональной сингонии. На первой позиции символа регистрируется особое направление, представленное обязательно присутствующей осью высшего порядка, совмещаемой всегда с координатной осью  $Z$ , на второй позиции — побочные эквивалентные координатные направления, совмещаемые с координатными осями  $X = Y$ . На третьей позиции — особое направление, расположенное по отношению к координатным осям  $X$  и  $Y$  под углом  $\alpha/2$ , где  $\alpha$  — элементарный угол поворота главной оси. И хотя элементы симметрии третьей позиции являются результатом взаимодействия элементов симметрии первой и второй позиций, они включаются в символ, поскольку являются неэквивалентными по отношению к порождающим — координатным направлениям. Если главное направление  $Z$  в группе представлено осью 4 (или  $4=4$ ), то направление третьей позиции, расположенное под углом  $\alpha/2 = 45^\circ$  к

координатным осям X и Y, называется диагональным. Если  $\alpha/2=30^\circ$  (главное направление представлено осью 6 или  $\bar{6}$ ), то направление третьей позиции принято называть апофемальным. Апофема — отрезок перпендикуляра, опущенного из центра правильного многоугольника на любую из его сторон. При  $\alpha/2 = 60^\circ$  (главная ось 3 или  $\bar{3}$ ) все направления, образующие между собой угол в  $60^\circ$ , оказываются эквивалентными и уже зарегистрированными на второй (координатной) позиции символа. Поэтому третья позиция в этом случае не заполняется. Например, если сочетание элементов симметрии класса (формула симметрии) записывается как  $L_4L_2$ , то его международный символ – 422. Аналогично,  $L_3L_2=32$ ,  $L_6P=6mm$ , но  $L_3P=3m$ .

#### 2.4. Классы симметрии

М. Л. Франкенгейм (1826 г.), И. Ф. Гессель (1830 г.), А. В. Гадолин (1867 г.) независимо друг от друга показали, что существует всего **32 класса (групп)** симметрии, полностью описывающие все возможные для кристаллов комбинации известных элементов симметрии. В таблице 4 приведены обозначения и названия классов симметрии по номенклатуре Фёдоровского института, их распределение по сингониям. Каждый из 32 классов симметрии обозначается специальным символом. Использована международная символика, которая получила наибольшее распространение в кристаллохимии. Все символы основаны на теоремах о сочетании элементов симметрии. Графическое изображение, символы Бравэ и Шенфлиса 32 классов симметрии представлены в приложении 2.

Таблица 4

#### 32 класса симметрии

Сингония	Международные символы и названия классов						
	Примитивный	Центральный	Планальный	Аксиальный	Планаксиальный	Инверсионно-примитивный	Инверсионно-планальный
Трик-	1	$\bar{1}$					

линная							
Моноклинная			m	2	$\frac{2}{m}$		
Ромбическая			mm2	222	mmm		
Тетрагональная	4	$\frac{4}{m}$	4mm	422	$\frac{4}{m}$ mm	$\bar{4}$	$\bar{4}2m$
Гексагональная	3	$\bar{3}$	3m	32	$\bar{3}$ m	$\bar{6}$	$\bar{6}$ m2
	6	$\frac{6}{m}$	6mm	622	$\frac{6}{m}$ mm		
Кубическая	23	m3	$\bar{4}\bar{3}$	432	m3m		

В *примитивных или простейших* классах симметрии имеется только одна ось симметрии n-го порядка вдоль единичного направления. В структуре кристаллов, принадлежащих к *центральному* классу симметрии, есть ось и центр симметрии. В *планальных* классах симметрии вдоль порождающей оси симметрии проводится плоскость симметрии. По теореме 4 таких плоскостей n. *Аксиальные* классы симметрии получаются, если добавить ось 2 перпендикулярно единственной оси симметрии. По теореме 3 таких осей окажется n. Добавление к порождающей оси симметрии поперечной плоскости m приводит к *инверсионно-примитивному* классу. *Планаксиальные* классы получаются, если к порождающей оси симметрии n-го порядка добавить центры симметрии, параллельные плоскости и перпендикулярные оси 2. Для чётных осей при этом появятся ещё поперечные плоскости m. В кристаллах *инверсионно - планаксиального* класса имеются продольные плоскости симметрии с инверсионными осями ( $\bar{4}$  или  $\bar{6}$ ) порождающие продольные плоскости m и оси 2 ( $\bar{4}2m$ ,  $\bar{6}m2$ ).

*Порядок точечной группы* (класса) симметрии — это общее число симметрических операций, связывающих все грани *общей простой формы*

данного класса. Поэтому порядок класса симметрии соответствует и числу граней общей простой формы. Например,  $\frac{4}{m}$  — группа 8-го порядка,  $\frac{2}{m}$  — группа 4-го порядка;  $2, m, \bar{1}$  — группы 2-го порядка.

**Простую форму** можно также определить как совокупность симметрично эквивалентных плоскостей, которые получаются из одной плоскости, если размножить её с помощью операций симметрии, свойственных данному классу симметрии. Всего существует 47 простых форм кристаллов, которые представлены в приложении 3. В каждом классе симметрии **общая простая форма** имеет максимальное число граней и в каждой сингонии будет самой полногранной — **голоэдрической** (от греч. голо (λοξο) — полный, эдра (εδρα) — грань). Отсюда название группы высшего порядка данной сингонии — **голоэдрия**. Например, в тетрагональной сингонии группа 16-го порядка —  $\frac{4}{m}mm$  — голоэдрическая. Остальные группы данной сингонии являются подгруппами голоэдрической и называются мероэдрическими (от греч. мерос (μεροξ) — часть). Простые формы кубических кристаллов представлены в приложении 4.

Распределение по классам симметрии изученных к настоящему времени структур кристаллических веществ очень неравномерно. Самыми богатыми из 32 классов симметрии являются классы  $\frac{2}{m}$ ,  $m\bar{3}m$ ,  $mmm$ . Класс  $\frac{2}{m}$  включает в себя такие вещества как гипс, слюды, нафталин, антрацен, бура и другие. Класс  $m\bar{3}m$  охватывает все металлы кубической сингонии: медь, серебро, золото, алюминий, торий, палладий, свинец,  $\gamma$ —железо и др.; многие интерметаллиды; полупроводники со структурой алмаза, то есть германий, кремний, алмаз, серое олово; многие полупроводниковые соединения; ионные кристаллы — хлориды натрия, калия, серебра и др. Класс  $mmm$  — топаз, арагонит, бензол, иод,  $\alpha$  — сера и другие.

В пределах каждой сингонии распределение по классам симметрии тоже неравномерно. Как правило, чем проще структура кристалла, тем выше

его симметрия. Металлы кристаллизуются почти исключительно в кубической и гексагональной сингониях, ионные и полупроводниковые кристаллы — преимущественно в этих же двух сингониях. Органические вещества с их сложными структурами, наоборот, имеют тенденцию к низкосимметричным сингониям.

### 3. Симметрия структуры кристалла

#### 3. 1. Решётки Бравэ

Три трансляции решетки или *трансляционная группа* определяют *элементарную ячейку* или *параллелепипед повторяемости*. В разделе 2.1 указывалось, что существует много способов выбора элементарной ячейки, но принято выбирать её так, чтобы она соответствовала симметрии решётки. Исходя из идеи о периодическом расположении центров тяжести сферических материальных частиц в кристаллическом веществе, О. Бравэ в 1848 г. показал, что всё многообразие кристаллических структур можно описать с помощью 14 типов решеток. Эти решётки были названы *решётками Бравэ* (рис. 3.1). Решётки Бравэ различаются формами элементарных ячеек, симметрией и подразделяются на кристаллографические сингонии. Каждая решётка Бравэ — это *группа трансляций* или *группа переносов*, характеризующих расположение материальных частиц в пространстве.



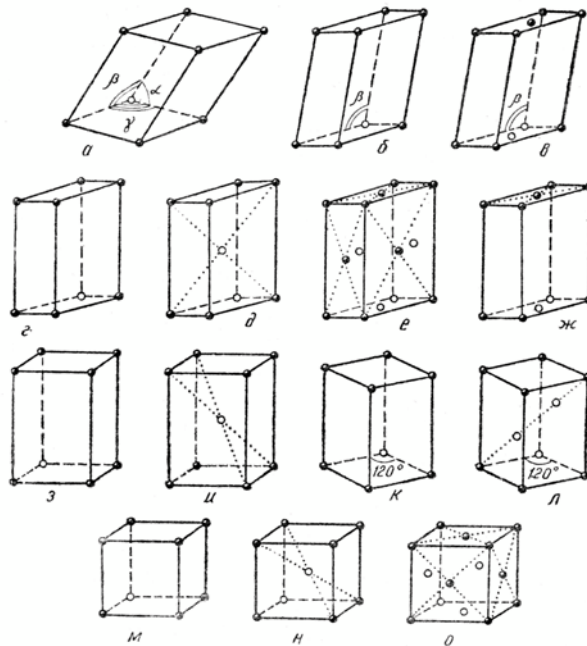


Рис. 3.1. 14 ячеек Бравэ – 14 решёток Бравэ

Для выбора ячейки Бравэ используются три условия, которые должны выполняться последовательно, т. е. при выборе ячейки первое условие важнее второго, а второе важнее третьего:

1) симметрия элементарной ячейки должна соответствовать симметрии решетки в целом, точнее, наиболее высокой симметрии (т. е. голоэдри) той сингонии, к которой относится решетка. Рёбра элементарной ячейки должны быть трансляциями решётки; 2) число прямых углов или равных углов и равных рёбер в ячейке должно быть максимальным; 3) объем ячейки должен быть минимальным.

Выше было показано, что выбор примитивной ячейки, т. е. такой, у которой узлы имеются только в вершинах, по условию Бравэ даёт систему координат, самую удобную для описания структуры кристалла. В некоторых случаях оказывается удобнее выбирать ячейки непримитивные. По характеру взаимного расположения основных трансляций или по расположению узлов все кристаллические решётки разбиваются, по Бравэ, на четыре типа:

- примитивные (P),
- базоцентрированные (C, B, A),
- объёмно-центрированные (I),

гранецентрированные(F).

В примитивной  $P$  ячейке узлы решётки располагаются только в вершинах ячейки, а в сложных ячейках имеются ещё узлы: в объёмно-центрированной  $I$ -ячейке – один узел в центре ячейки, в гранецентрированной  $F$ -ячейке – по одному узлу в центре каждой грани, в базоцентрированной  $C$  ( $B$ ,  $A$ ) –ячейке – по одному узлу в центрах пары параллельных граней. Примитивные ячейки Бравэ – это те основные ячейки, по которым были охарактеризованы сингонии кристалла (раздел 2. 2). Для решетки **триклинной** симметрии обычно выбирают  $P$ - ячейку с самыми короткими ребрами и углами, наиболее близкими к  $90^\circ$  (рис. 3. 1. а). В **моноклинной** системе, кроме  $P$ -ячейки, существует еще  $C$ -ячейка с центрировкой пары прямоугольных граней (рис. 3. 1. б, в). Симметрия **ромбической** решетки и ее узлов ( $mmm$ ) допускает существование всех четырех ячеек Бравэ  $P$ ,  $I$ ,  $F$ ,  $C$  (рис. 3. 1. г-ж). Решеток Бравэ в **тетрагональной** системе две:  $P$  ( $=C$ ) и  $I$  ( $=F$ ) (рис. 3. 1. з, и).

В отличие от других в **гексагональной** системе имеются две разные по симметрии решётки  $\frac{6}{m}mm$  и  $\bar{3}m$ . Первая из них может быть представлена примитивной  $P$ -ячейкой Бравэ, в основании которой лежит ромб с углом  $120^\circ$ . Другая гексагональная решётка с симметрией  $\bar{3}m$  может иметь, наоборот, только непримитивную ячейку Бравэ, так как только при этом условии симметрия решётки сохраняется. Дополнительные узлы могут занимать только позиции с симметрией  $\bar{3}m$ , т. е. располагаются на осях 3-го порядка. Примитивная ячейка такой решетки — ромбоэдр, поэтому соответствующую решетку Бравэ обычно называют **ромбоэдрической** и обозначают  $R$ . Её можно изобразить, если поместить дополнительные узлы вдоль телесной диагонали  $P$ -ячейки на высотах  $1/3$  и  $2/3$  (рис. 3.1. к, л).

В **кубической** системе имеются три типа ячеек Бравэ -  $P$ ,  $I$  и  $F$  (рис. 3. 1. м-о). Ими завершается полный набор из 14 ячеек.

Структура любого кристаллического вещества может быть отнесена по

своей трехмерной периодичности к одной из 14 геометрических схем (14 решеток Бравэ). Выбрать ячейку Бравэ означает определить тип решетки Бравэ структуры, т. е. указать сингонию и комплекс трансляций (способ центрировки) ячейки.

В разделе 2.1. уже отмечалось, что нельзя смешивать понятия «*кристаллическая структура*» и «*пространственная* или *кристаллическая решетка*». Различие между ними вытекает хотя бы из того, что существует огромное количество разнообразных кристаллических структур, которым соответствует всего лишь 14 решеток Бравэ. Необходимым следствием этого является то, что одна и та же ячейка Бравэ может описывать различные на первый взгляд кристаллические структуры.

### 3. 2. Элементы симметрии кристаллических структур

Информация, сообщаемая типом решетки Бравэ, недостаточна для описания кристаллических структур, ибо все кристаллические соединения обслуживаются всего 14 решетками Бравэ. А это значит, что одна и та же решетка описывает большое количество разнообразных структур. Например, расположение атомов в структурах алмаза С, хлорида натрия NaCl, меди Си описывается одной и той же F-решеткой (рис.3. 2). Следовательно, нужны дополнительные характеристики, отличающие одну кристаллическую структуру от другой. Действительно, пространственная решетка — не единственный элемент симметрии, отличающий симметрию кристаллического многогранника от симметрии бесконечной кристаллической структуры.

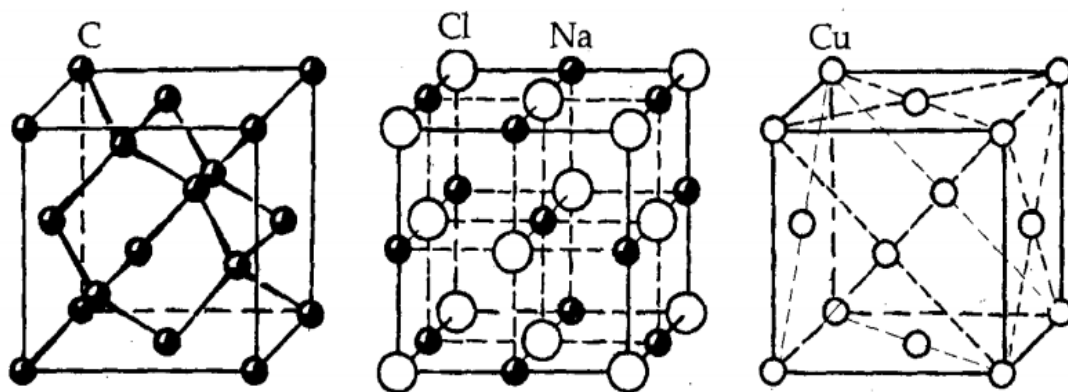


Рис . 3.2. Кристаллические структуры алмаза С (а), хлорида натрия NaCl (б) и меди Си (в)

В кристаллических структурах — трехмерных регулярных постройках — легко обнаружить элементы макросимметрии, используемые при описании симметрии конечных фигур (точечная симметрия) и, в частности, внешней формы кристаллов: зеркальные плоскости, поворотные и инверсионные оси и центр инверсии. Но присутствие в бесконечных постройках *трансляций* — описанных выше симметрических операций — не оставляет ни одну точку кристаллического пространства (а соответственно, и ни один элемент симметрии) в единственном числе, а многократно повторяет их (транслирует) в определенных направлениях (*открытая операция*), создавая таким образом серии одинаковых элементов симметрии. Кроме того, трансляции взаимодействуют с элементами макросимметрии, в результате чего образуются специфические для трехмерного бесконечного кристаллического пространства трансляционные элементы симметрии: *винтовые оси и плоскости скользящего отражения*.

### 3.2.1. Винтовые оси симметрии

Рассмотрим появление винтовых осей на примере взаимодействия двух операций симметрии — поворота вокруг оси 4-го порядка и одновременного переноса в параллельном оси направлении, т. е. взаимодействие поворота с трансляцией вдоль оси  $Z$ . Размножив произвольно взятую точку (фигуру) вокруг вертикальной оси 4-го порядка —  $4_z$  (рис. 3. 3 .а), получим четыре

эквивалентные точки 1-4 на одном уровне относительно координатной оси  $Z$ .

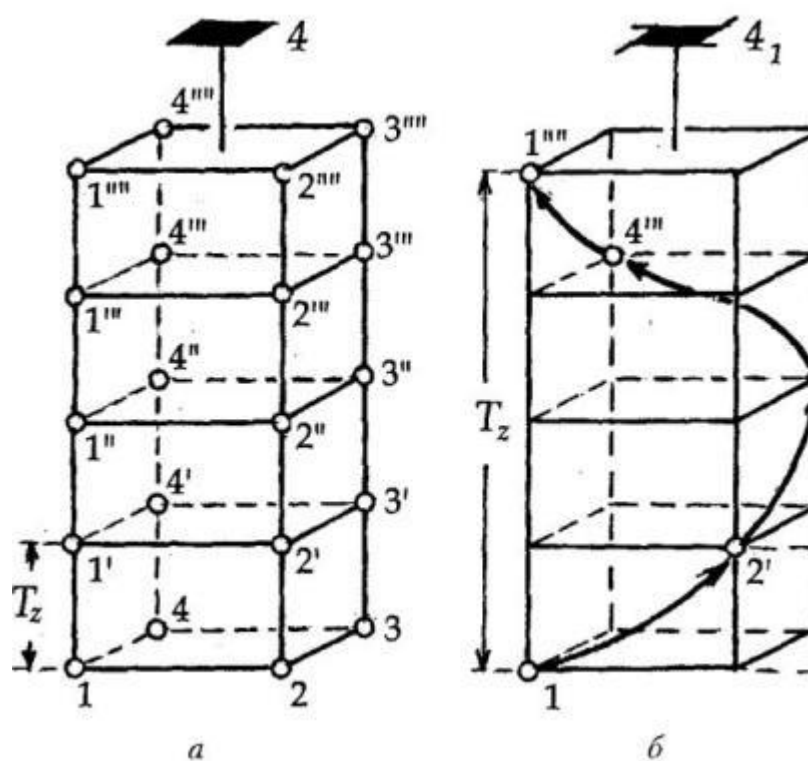


Рис. 3.3. Взаимодействие поворотной оси 4-го порядка с параллельным ей трансляционным вектором  $\vec{T}_z$ : а) четверная поворотная ось 4; б) винтовая ось  $4_1$  (правая)

Трансляция  $\vec{T}_z$  размножит эти точки в направлении данной оси. Из точки 1 получим точки 1', 1'', 1''', 1'''' и т. д., из точки 2 — 2', 2'', 2''' и т. д. В результате возникнут четверки точек на одном уровне по оси  $Z$ : 1', 2', 3', 4' и т. д., связанные поворотом на  $90^\circ$  вокруг исходной оси 4. Точки же, расположенные друг над другом, — 1', 1'', 1''' — связаны вертикальным трансляционным вектором  $\vec{T}_z$ . Для того чтобы от точки 1 перейти к точке 2', понадобятся две последовательные операции: поворот вокруг оси 4-го порядка на  $90^\circ$  против часовой стрелки с одновременной трансляцией вдоль оси  $Z$ . Поскольку кристаллографические группы — это частный случай абстрактных математических групп, в которых произведение симметрических операций группы рассматривается как самостоятельная операция, принадлежащая этой же группе, в данном случае будет иметь место новая симметрическая операция I рода — винтовой поворот — и,

соответственно, новый элемент симметрии, задающий такое сочетание симметрических операций, — винтовая ось симметрии.

Таким образом, в данном случае поворотная ось 4-го порядка одновременно является и винтовой осью этого же порядка. Если порождающие элементы симметрии — поворотную ось 4 и трансляцию  $\vec{T}_z$  — убрать, то их произведение — винтовая ось симметрии — сохранится в чистом виде (рис. 3. 3. б). При этом **винтовое движение (открытая операция симметрии)** можно разложить на две в общем случае «мнимые» симметрические операции: поворот вокруг несуществующей поворотной оси 4-го порядка и перенос, не являющийся трансляцией в этом направлении, т. е. элементом симметрии. Истинная же трансляция  $\vec{T}_z$  в кратное число раз (в данном случае в четыре раза) превысит величину исходного (мнимого!) переноса  $\vec{t}_z$ . Из рисунка видно, что поворот на  $90^\circ$  вокруг «мнимой» поворотной оси 4-го порядка сопровождается переносом вдоль нее на вектор  $\vec{t}_z$ , называемый **ходом винтовой оси** (рис. 3. 3. б). Четырехкратное винтовое движение приводит к точке 1''', связанной с точкой 1 истинной трансляцией в этом направлении  $\vec{T}_z = 4\vec{t}_z$ . Порядок винтовой оси определяется, как и в случае с поворотными осями, элементарным углом поворота  $\alpha$ . В данном случае имеет место винтовая ось 4-го порядка, обозначаемая как  $4_1$ .

Разнообразие винтовых осей одного и того же порядка, связанное с величинами векторов  $\vec{t}_z$ , отражено в их обозначениях: винтовые оси  $\vec{t}_z$  обозначаются арабскими цифрами, соответствующими порядку оси, с нижним цифровым индексом, указывающим, какой части истинной трансляции  $\vec{T}_z$  соответствует трансляционный вектор  $\vec{t}_z$  винтовой оси.

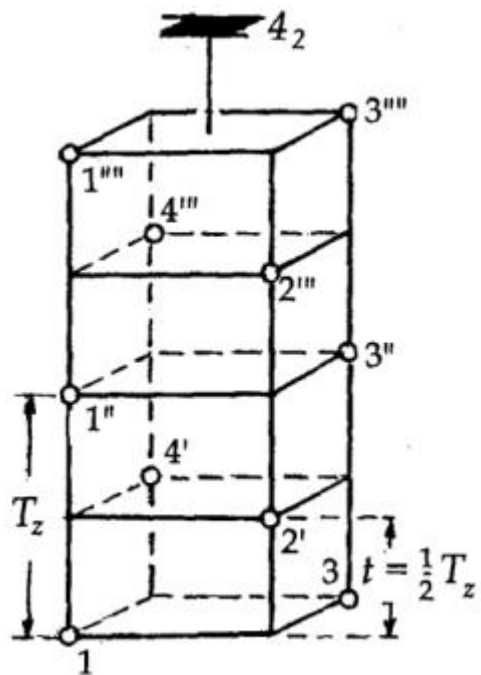


Рис. 3.4. Нейтральная винтовая ось  $4_2$

Например, если  $\vec{t}_z = \frac{1}{4}\vec{T}_z$ , а вращение происходит против часовой стрелки на  $90^\circ$ , то винтовая ось обозначается  $4_1$  (рис. 3.3.б) и называется правой. Эnantиморфная ей ось с вращением в противоположную сторону (по часовой стрелке) называется левой и обозначается  $4_3$  или  $4_{-1}$ , так как правое вращение в данном случае сопровождается переносом  $\vec{t}_z = \frac{3}{4}\vec{T}_z$ . Если же  $\vec{t}_z = \frac{1}{2}\vec{T}_z$  то винтовая ось оказывается нейтральной, ибо направление вращения не играет в данном случае существенной роли (рис. 3.4).

Графически вертикальные винтовые оси изображаются соответствующими их порядку многоугольниками с «лопастями», указывающими на направление вращения (рис. 3.5).

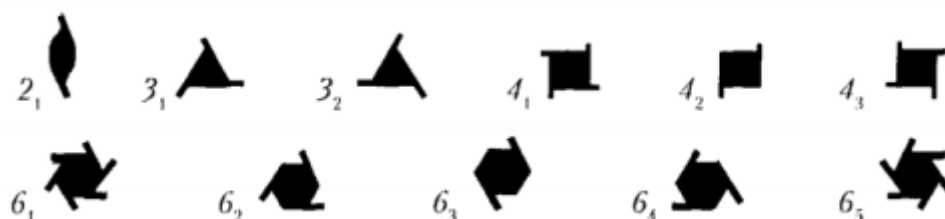


Рис. 3. 5. Графическое обозначение вертикальных винтовых осей

### 3.2.2. Плоскости скользящего отражения

Плоскости скользящего отражения можно получить, рассмотрев сочетание двух операций симметрии: отражения в плоскости симметрии (операция II рода) с параллельной ей трансляцией — элементом симметрии бесконечных построек I рода.

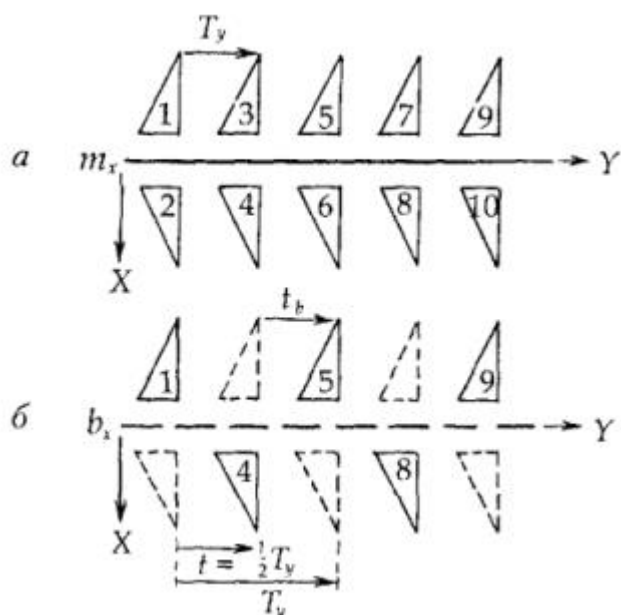


Рис. 3. 6. Взаимодействие двух элементов симметрии: отражение в плоскости с параллельной ей трансляцией: а)  $\vec{T}_y$  является реальной трансляцией (элементом симметрии) бесконечной постройки; б)  $\vec{t}_b$  является составной частью операций плоскости скользящего отражения

Если произвольную фигуру 1 (рис. 3. 6. а) отразить в зеркальной плоскости симметрии, перпендикулярной оси X ( $m_x$ ), то получим энантиоморфную ей фигуру 2. Трансляция  $\vec{T}_y$  размножит эти фигуры в направлении оси Y: из фигуры 1 получим фигуру 3, затем 5, 7 и т. д., из фигуры 2 — фигуры 4, 6, 8 и т. д. Для того чтобы перейти от фигуры 1 к фигуре 4, необходимо произвести две последовательные симметрические операции: отражение в зеркальной плоскости  $m_x$  и перенос на величину вектора  $\vec{T}_y$ . В итоге результирующим движением окажется скользящее отражение, а, следовательно, появится новый *элемент симметрии II рода*



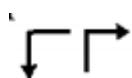
— *плоскость скользящего отражения*, задающая две простые симметрические операции: отражение в плоскости симметрии и перенос в параллельном заданной плоскости направлении на определенное расстояние (*открытая операция симметрии*). Отсюда расположение фигур в данном узоре (рис. 3. б. а) может быть описано не только с помощью зеркальной плоскости и вектора  $\vec{T}_y$ , но и с помощью сложного элемента симметрии бесконечных построек — плоскости скользящего отражения, которая совпадает с плоскостью  $m_x$ , т. е. «работает» одновременно и как зеркальная плоскость, и как плоскость скользящего отражения.

Однако, если порождающие элементы симметрии (и зеркальную плоскость  $m_x$ , и трансляцию  $\vec{T}_y$ ) убрать, то их произведение — плоскость скользящего отражения — может сохраниться в качестве самостоятельного элемента симметрии (рис. 3. б. б). В этом случае оба элемента симметрии, задающие симметрические операции плоскости скользящего отражения, окажутся «мнимыми» и не существующими отдельно (т. е. операция отражения задается мнимой зеркальной плоскостью), так же как и вектор переноса является не реальной трансляцией, а лишь трансляционной компонентой этой плоскости. Однако реальная трансляция, как основная симметрическая операция кристаллического вещества, совсем, исчезнуть не может. В данном случае она сохранится, трансформируясь в вектор, равный удвоенному поступанию, т. е.  $\vec{T}_y = 2t_y$ , тогда как двукратно повторенные операции отражения в плоскости скользящего отражения взаимно уничтожатся, т. е. дадут операцию идентичности ( $tp \cdot m = 1$ ). Отсюда ясно, что *величина трансляционной компоненты плоскости скользящего отражения всегда равна половине реальной трансляции в этом направлении.*

Различают плоскости скользящего отражения двух типов. К первому типу относятся плоскости со скольжением вдоль одного из координатных направлений. При этом буквами *a*, *b* и *c* обозначают плоскости со

скольжением вдоль координатных осей X, Y и Z соответственно.

С изменением ориентации трансляционной компоненты меняются и обозначения этих плоскостей. Графически вертикальные плоскости с горизонтальным скольжением изображаются штриховой линией (штрихи горизонтальны и параллельны плоскости чертежа как на рис. 3. б), плоскости с вертикальным скольжением (обычно вдоль оси Z) — пунктирной (точечной) линией (точки перпендикулярны плоскости чертежа). Горизонтальные плоскости *a* и *b* обозначаются соответственно значками



. Стрелки указывают направления трансляционных составляющих.

Плоскости второго типа характеризуются трансляционными векторами, ориентированными одновременно вдоль двух координатных направлений (т.е. вдоль двух ребер элементарной ячейки), и, следовательно, результирующее скольжение совпадает с диагональю грани (узловой сетки) элементарной ячейки, образуя косой угол с координатными осями. Отсюда название таких плоскостей скользящего отражения — клиноплоскости (от греч. клино (κλίω) — косой). Различают клиноплоскости двух видов. Клиноплоскости, обозначаемые буквой *n*, содержат трансляционные компоненты, равные половинам координатных трансляций  $\vec{T}_x$ ,  $\vec{T}_y$ ,  $\vec{T}_z$  элементарной ячейки. Сам же вектор скольжения ( $\vec{t}_n$ ) соответствует половине диагонали «пустой» (нецентрированной) грани ( $\vec{T}_D$ ) элементарной ячейки:

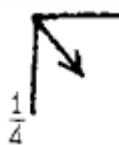
$$\vec{t}_n = \frac{\vec{T}_D}{2}.$$

Если же клиноплоскость расположена параллельно центрированной грани (или параллельно центрированной сетке), то ее вектор скольжения ( $\vec{t}_d$ ) оказывается вдвое короче центрирующей грань (сетку) ячейки истинной трансляции, т. е.

$$\vec{t}_d = \frac{\vec{T}_D}{4}.$$

Такая клиноплощадь обозначается буквой  $d$ .

В отличие от плоскостей  $a$ ,  $b$  и  $c$  клиноплощади  $n$  и  $d$  не меняют своего обозначения при изменении наименований координатных осей. Графически клиноплощади  $n$  обозначаются штрихпунктиром ( $\cdots\cdots$ ). В обозначении же плоскостей  $d$  каждый штрих заменяется стрелкой, направление которой указывает на увеличение вертикальной трансляционной составляющей этой клиноплощади ( $\rightarrow\cdots\rightarrow\cdots$ ). Горизонтальные клиноплощади  $d$  и  $n$  обозначаются значком:



, где стрелка указывает направление скольжения, а дробь — высоту плоскости в долях вертикальной трансляции ячейки.

### 3.3. Пространственные группы симметрии Е. С. Фёдорова

В 1879 г. Л. Зонке ввёл понятие «*правильная система точек*». Под *правильной системой точек* понимают такие связанные операциями симметрии точки, каждая из которых одинаковым образом окружена в пространстве всеми остальными. Правильная система точек характеризует геометрические законы пространственного расположения структурных единиц в кристалле. Знание правильной системы точек необходимо для того, чтобы установить число атомов разного типа, которые можно разместить в элементарной ячейке. Так как все точки правильной системы совмещаются друг с другом преобразованиями симметрии, очевидно, атомы разного сорта не могут занимать одну систему. Основной характеристикой правильной системы точек служит *симметрия позиции*, т.е. комплекс тех элементов симметрии, которые, проходя через точку, расположенную в данной позиции, не размножают ее. Такими (не размножающими) могут быть лишь элементы макросимметрии (конечных фигур), и их сочетание оказывается одной из 32 точечных групп симметрии. Точки, не лежащие на макроэлементах симметрии, подвержены всем симметрическим операциям пространственной группы и образуют *общую правильную систему*

(симметрия позиции 1) (все остальные — *частные*).

Л. Зонке нашел 65 пространственных групп симметрии для таких систем. Решение Зонке оказалось неполным, что и отметили Е. С. Федоров (1890 г.) и А. Шенфлис (1891 г.). Они приступили к выводу своих пространственных групп. Оба вывода привели к знаменитым **230 пространственным группам симметрии**, которые исчерпывают все варианты сочетания элементов симметрии в кристаллическом пространстве и создают строгую математическую основу современной науки об атомном строении кристаллов - кристаллохимии. При этом 32 вида симметрии конечных кристаллических фигур (кристаллических многогранников) есть не что иное, как подгруппа, состоящая из точечных групп симметрии. Их можно получить из пространственных групп исключением из набора элементов симметрии операций переноса, т. е. трансляций, винтовых осей и плоскостей скользящего отражения. Иными словами, из пространственной группы симметрии кристалла легко получить его точечную группу, если превратить плоскости скользящего отражения в зеркальные плоскости, а винтовые оси — в поворотные оси симметрии, затем перевести все оставшиеся элементы симметрии, чтобы они пересекались в одной точке.

Интересен тот факт, что распространенность пространственных групп среди исследованных кристаллических структур очень неодинакова. Половина всех структур описывается всего 12 группами, и среди них наиболее часто встречается  $P 2_1/c$  (26% кристаллов имеют эту группу). С другой стороны, около двух десятков пространственных групп ещё не имеет своих представителей в изученных до сих пор многих тысячах кристаллических структур.

Для описания кристаллической структуры как конкретного представителя пространственной группы используют ряд понятий.

**Кратность группы** - число точек правильной системы, приходящихся на одну ячейку Бравэ, - максимальна для точек **общего положения** и равна **общему числу операций пространственной группы**, то

есть её *порядку*. Кратность частной системы точек всегда ниже, чем общей, во столько раз, какова *величина симметрии* частной позиции. Последняя определяется числом точек, на которые разделится одна точка, если её перевести из частной позиции в общую. Например, правильная система точек с величиной симметрии 2 (точки находятся на зеркальной плоскости или на оси 2-го порядка) имеет кратность в два раза меньшую, чем общая система. Позиция с величиной симметрии 4 (например, с точечными группами симметрии 4,  $mm2$  или  $2/m$ ) характеризуется кратностью в четыре раза меньшей, чем общая.

Таким образом, произведение кратности и величины симметрии точек постоянно и равно кратности точек общего положения, т. е. порядку пространственной группы.

Если атомы сохраняют в кристалле высокую (сферическую) симметрию, то они стремятся занять высокосимметричные позиции. Поэтому простые (одноатомные, бинарные и т. д.) металлические и ионные кристаллы обладают обычно высокой симметрией.

Для описания пространственной группы пользуются чертежом, координатами системы точек общего положения или символом. Поэтому обычно изображают проекции пространственной группы на координатные плоскости.

Симметрию пространственной группы можно передать с помощью международных символов. Для этого элементы симметрии соответствующего класса точечной симметрии заменяются элементами симметрии пространственной группы, а также вводится буквенное обозначение соответствующей трансляционной группы (типа решетки Бравэ).

Международный символ может иметь различное написание в зависимости от ориентации системы координат. Например, группе  $P2_1/c$  можно придать другую установку, когда компонента трансляции плоскости скольжения будет проходить не в направлении оси Z, а в направлении оси X

или  $Y$ . Тогда, вместо символа  $P21/c$  та же пространственная группа получает символ  $P21/a$  или  $P21/b$ . Поэтому в литературе рядом с международным символом приводится символ Шенфлиса, который не зависит от выбора координатной системы. Например,  $P21/c = P21/a = C_{2h}^5$ ,  $C2mt = Amt = C_{2v}$ . Верхний индекс символа Шенфлиса обозначает лишь номер данной группы в пределах сходного класса симметрии конечной фигуры (точечной группы), который обозначается буквой с подстрочным индексом (описан в разделе 1. 2. 3).

Определение пространственной группы кристалла производится с помощью рентгеноструктурного анализа. В международном справочнике «Интернациональные таблицы по структурной кристаллографии» для каждой пространственной группы изображены элементы симметрии и правильные системы точек, а также даны координаты эквивалентных точек. Знание правильной системы точек облегчает нахождение координат атомов в элементарной ячейке.

#### 4. Плотнейшие шаровые упаковки

Если представить атомы одного сорта в виде шаров одинакового размера, то легко допустить, что в кристалле они стремятся быть упакованными максимально плотно. Существуют две основные **плотнейшие шаровые упаковки** – **кубическая** и **гексагональная**.

В первой из них по оси 4-го порядка друг на друга накладываются квадратные слои тетрагональной симметрии. Соотношение числа шаров и лунок в слое 1:1 (рис. 4. 1. а). Если укладывать каждый следующий слой на предыдущий так, чтобы шары опускались в лунки между шарами предыдущего слоя, то получим плотнейшую упаковку (рис. 4. 1. б): каждый шар в ней будет иметь 12 соседей (4 шара в том же слое, 4 сверху и 4 снизу), а коэффициент заполнения пространства достигнет максимальной величины (74,05%). Симметрия этой укладки **кубическая**, а шары расположены в узлах  $F$ -гранецентрированной кубической решетки Бравэ (рис. 4. 1. в). Сквозные ( $I$ )

и несквозные (II) лунки плотнейшей кубической упаковки показаны на рис. 4. 1. г.

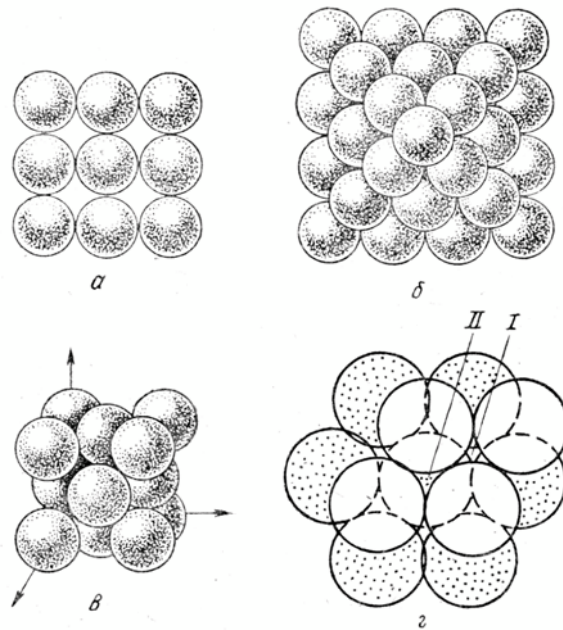


Рис. 4.1. Плотнейшая шаровая укладка из квадратных слоев

Перпендикулярно осям 3-го порядка в кубической упаковке можно заметить слои гексагональной симметрии, в которых каждый шар окружен шестью ближайшими шарами (рис. 4. 2). Соотношение числа шаров и лунок в нем не 1:1, а 1:2 (каждая лунка окружена тремя шарами, а каждый шар - шестью лунками).

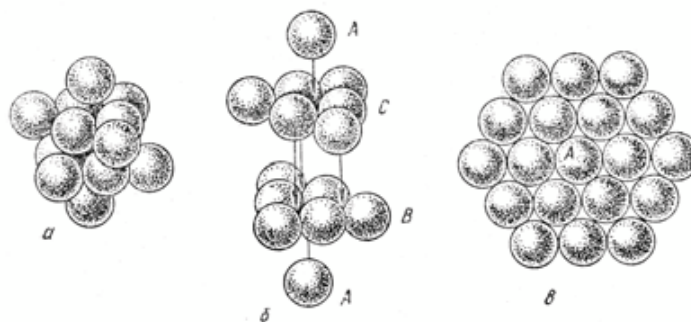


Рис. 4.2. Разделение плотнейшей укладки шаров (а) на слои, перпендикулярные оси  $L_3$ , т.е. на гексагональные (плотнейшие) слои (б); изолированный плотнейший слой (в)

Если начинать укладку шаров - с такого слоя, то, возникают две альтернативные возможности. Дело в том, что при наложении на исходный второго слоя, лунки оказываются различными: половина лунок - сквозные,

под ними нет шаров первого слоя, другая половина - несквозные, под ними находятся шары первого слоя (см. рис. 4. 1. г). Если шары третьего и всех последующих слоев укладывать только в сквозные лунки, то результат будет идентичным предыдущему: повторение мотива наступит в четвертом слое.

Обозначив слои буквами А, В, С, закономерность кубической упаковки можно выразить последовательностью букв ... АВСАВСАВС ... (см. рис. 4. 1. б). Таким образом, кубическая упаковка - трехслойная. Однако результат будет принципиально иным, если заполнять шарами, лишь несквозные лунки. Тогда повторение мотива наступит уже в третьем слое, который расположится точно над исходным. Буквенный символ такой двухслойной упаковки ... АВАВАВ .... В ней имеется только одна ось 3-го порядка, т. е. симметрия ее *гексагональная*. Число ближайших соседей каждого шара в такой упаковке опять равно 12: шесть в том же слое и по три снизу и сверху. Очевидно, коэффициент заполнения пространства остается тем же, как и для кубической упаковки, а именно 74,05%, т. е. это второй тип плотнейшей упаковки.

Каждый слой гексагональной упаковки лежит между двумя одинаково расположенными слоями, т. е. через него проходит плоскость симметрии. Такие симметрично окруженные слои обозначают буквой «g». В кубической упаковке каждый слой расположен между двумя слоями, ориентированными неодинаково (слой А между С и В, слой В между А и С и т. д.). Такие слои обозначают буквой «к». Подобные обозначения очень удобны для многослойных плотнейших упаковок, которые возникают, если использовать в некотором определенном порядке оба принципа укладки шаров - как в «сквозные», так и в «несквозные» лунки. Закономерно чередуя различным образом слои «g» и «к», можно получить, как впервые указал Л. Полинг в 1928 г., бесконечное множество упаковок.

Описание кристаллических структур с помощью концепции плотнейших упаковок шаров одинакового размера более всего адекватно для кристаллов типичных металлов или благородных газов, в которых



химические связи (металлическая и ван-дер-ваальсова) ненаправленны и ненасыщаемы. Действительно, большинство типичных металлов кристаллизуется либо в кубической (например, Cu), либо в гексагональной (например, Mg), либо в обеих этих упаковках (например, Co), либо образуют более многослойные упаковки (например, структура La описывается четырехслойной плотнейшей упаковкой). В твердом He - гексагональная плотнейшая упаковка атомов, а в кристаллах остальных инертных газов - кубическая. Если бы теорию плотнейших упаковок можно было применить только для описания структур нескольких десятков простых кристаллических веществ, она не имела бы для кристаллохимии такого большого значения, которое имеет на самом деле. Однако свойство ненаправленности в пространстве имеет также типично ионная связь, хотя в этом случае приходится иметь дело с «шарами» разных зарядов и размеров. Если предположить, что более крупные «шары», которые обычно описывают отрицательно заряженные частицы (анионы), образуют плотнейшую упаковку, то более мелкие «шары» (обычно катионы) окажутся в пустотах этой упаковки. При наложении плотнейших слоев друг на друга образуются два главных типа пустот - *тетраэдрические* и *октаэдрические* (рис. 4. 3.). На каждый шар приходится две тетраэдрические и одна октаэдрическая пустоты.

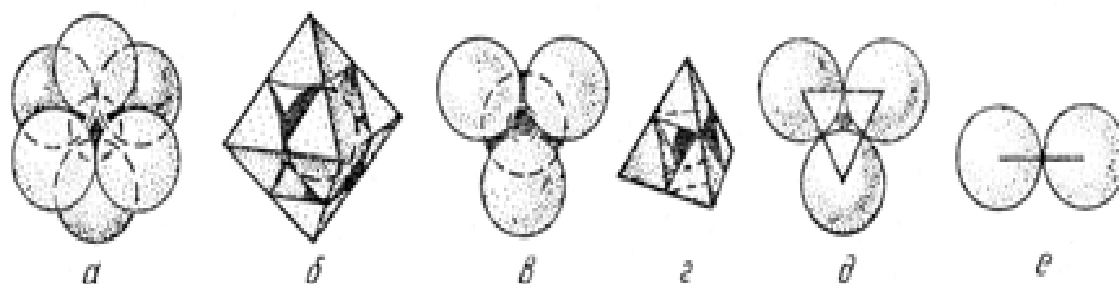


Рис. 4.3. Генезис пустот в плотнейших упаковках: а, б – октаэдрическая; в, г – тетраэдрическая; г, д – тригональная; е – двукоординатная

Рамки применения теории плотнейших упаковок сильно расширяются благодаря тому, что наиболее распространенные ближайшие окружения

катионов в, существенно, ионных неорганических кристаллах, в том числе в кристаллах комплексных соединений, октаэдрическое и тетраэдрическое.

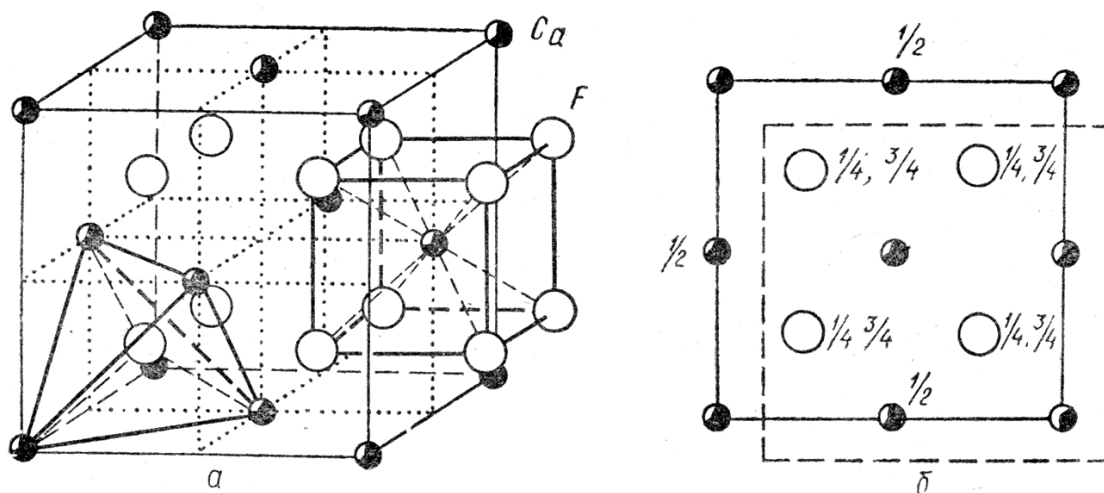


Рис. 4.4. Структура фторида кальция (флюорита): общий вид (а) и план (б)

Таким образом, можно считать, что, чаще всего, катионы попадают либо в тетраэдрические, либо в октаэдрические пустоты плотнейшей упаковки анионов.

В целом ряде случаев более удобно в качестве матрицы, составляющей плотную упаковку, выбрать не анионы, а катионы. Известным примером является структура флюорита CaF<sub>2</sub> (рис. 4. 4). Фрагменты правильных систем точек (рис. 4. 4. б), изображённые с помощью сферически симметричных фигурок чёрного и белого цвета, соответствуют ионам Ca<sup>2+</sup> и F<sup>-</sup>. Позиции ионов F<sup>-</sup> расположены над плоскостью плана на расстоянии  $1/4$  или  $3/4$  периода трансляции, а отмеченные позиции ионов Ca<sup>2+</sup> – на  $1/2$ . Из рисунка (рис. 4. 4) следует, что ионы F<sup>-</sup> можно рассматривать как занимающие все тетраэдрические пустоты кубической плотнейшей упаковки катионов Ca<sup>2+</sup>. Даже типичные «тетраэдрические» кристаллы типа ZnS с, существенно, ковалентной связью между атомами могут быть формально рассмотрены как плотно упакованные структуры. В этом случае безразлично, какие из атомов (Zn или S) выбрать в качестве «шаров» плотнейшей упаковки, а какими из них заселить половину тетраэдрических пустот. С равным успехом эти

кристаллы можно описать как две плотнейшие упаковки атомов Zn и S соответственно, сдвинутые друг относительно друга на  $\frac{1}{4}$  телесной диагонали ячейки Бравэ.

Из сказанного должно быть ясно, что принципы теории плотнейших упаковок в большинстве случаев скорее представляют собой полезную основу для формального описания кристаллической структуры, чем отражают реальную картину строения кристалла.

### **5. Координационный полиэдр и координационное число**

Для описания атомного строения кристалла в кристаллохимии прибегают к приему разбиения полной картины на отдельные фрагменты. Наибольшую роль при таком разбиении структуры придают непосредственному, ближайшему координационному окружению каждой из атомных частиц. Этот подход использует два основных понятия - *координационный полиэдр* и *координационное число*.

*Координационный полиэдр (КП)* получается, если соединять прямыми линиями центры атомов, составляющих ближайшее окружение некоторого данного атома. *Координационным числом (КЧ)* называется число ближайших соседей данного атома. Если речь идет о КЧ иона, то имеется в виду число ближайших ионов другого знака.

В плотнейших шаровых упаковках встречаются КЧ-12 (КП - кубооктаэдр), 6 (октаэдр), 4 (тетраэдр), 3 (треугольник), 2 (гантель). В реальных кристаллических структурах, помимо этих распространенных КЧ и КП, встречаются и другие: 12 (икосаэдр), 8 (куб), 6 (тригональная призма), 4 (квадрат) и др. Так, ближайшее окружение атомов Са в структуре СаО и СаСО<sub>3</sub> октаэдрическое (КЧ=6). Кубическое окружение (КЧ=8) характеризует координацию Са во фториде кальция СаF<sub>2</sub>, Са в титанате кальция СаTiO<sub>3</sub> (перовскит) имеет КЧ=12 (кубооктаэдр), Са в гелените СаAl<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> имеет КЧ=8 и КП - тетрагональная Архимедова антипризма (скрученный куб), а в гранате гроссуляре СаAl<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> также КЧ = 8, но КП -

додекаэдр. Ряд КП приведен на рис. 5.1. Число теоретически возможных КП быстро растет с увеличением количества вершин: тетраэдр возможен только один, но пятивершинников может быть два, шестивершинников может быть 7, семивершинников - 34 и т.д. Большинство из них не реализуется в кристаллических структурах. Чаще всего встречающиеся в кристаллах КП имеют только треугольные и четырехугольные грани. Однако для структур интерметаллидов известны КП с шести- и восьмиугольными гранями. Правильные КП встречаются обычно в кристаллических структурах простых и бинарных веществ с высокой симметрией. Для сложных соединений с низкосимметричными структурами более характерны искаженные КП с различной степенью искажения, которое вызывается

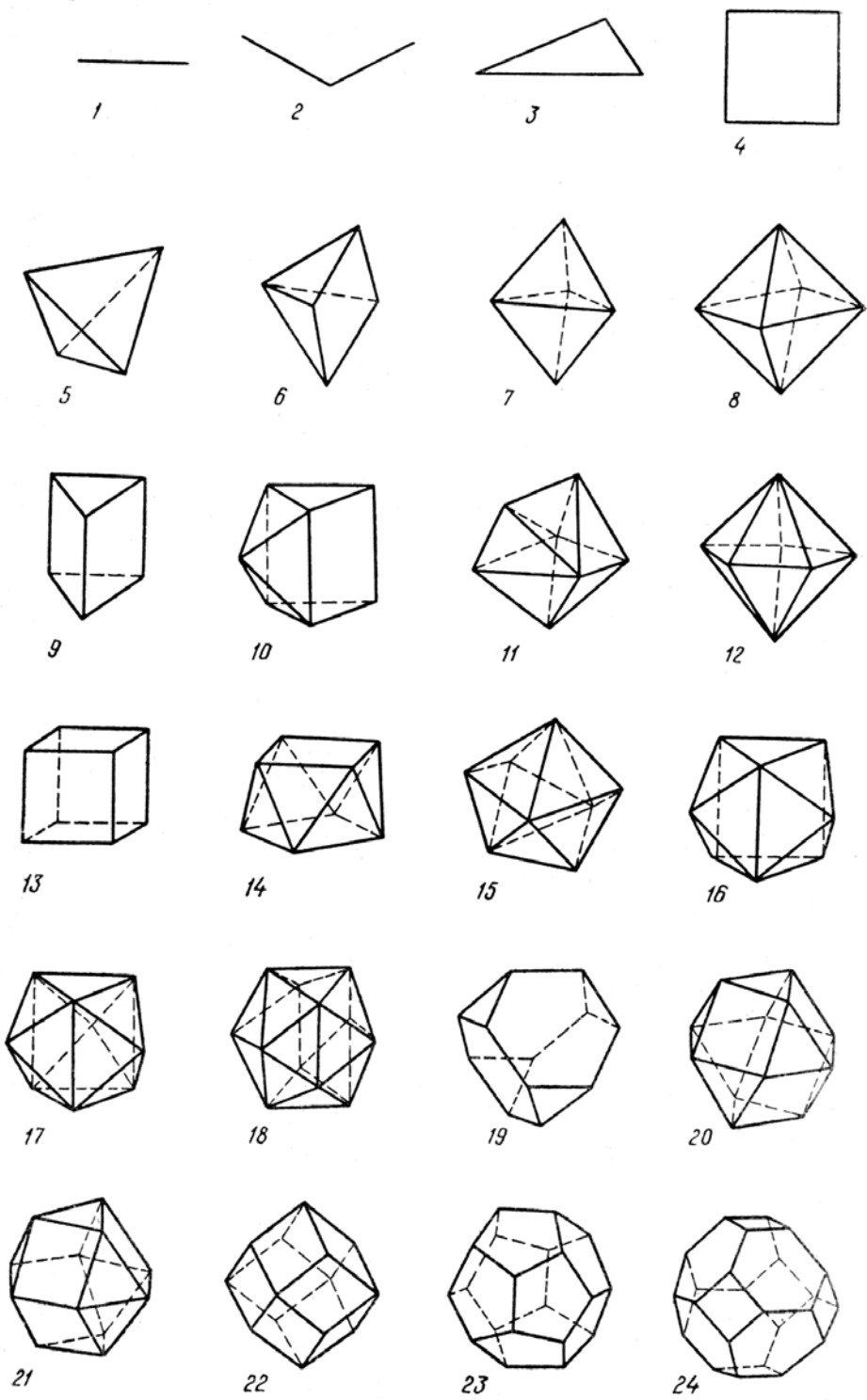


Рис. 5.1. Различные типы координационных полиэдров: 1 -гантель, КЧ=1; 2 - уголок, КЧ = 2; 3 - треугольник, КЧ=3; 4- квадрат, КЧ = 4; 5 - тетраэдр, КЧ = 4; 6 - тетрагональная пирамида, КЧ=5; 7-тригональная бипирамида, КЧ=5; 8 - октаэдр, КЧ = 6; 9 - тригональная призма, КЧ = 6; 10 - одношапочная тригональная призма, КЧ = 7; 11 - семивершинник, КЧ = 7; 12 - пентагональная бипирамида, КЧ = 7; 13 - куб, КЧ = 8; 14 -квадратная антипризма (свернутый куб), КЧ = 8; 15 - тригональный додекаэдр, КЧ=8; 16 - двухшапочная призма, КЧ = 8; 17 - трехшапочная тригональная призма, КЧ = 9; 18-икосаэдр, КЧ=12; 19 - притупленный (лавесовский) тетраэдр, КЧ=12; 20 - кубооктаэдр, КЧ=12; 21 - гексагональный кубооктаэдр, КЧ=12; 22 - ромбододекаэдр, КЧ=14; 23 - пентагондодекаэдр, КЧ = 20; 24 - притупленный октаэдр, КЧ = 24 .

конкретными условиями взаимной упаковки разных атомных комплексов в

кристалле. Между КЧ разных атомов в гетероатомных кристаллах существуют простые связи. Для бинарного кристалла типа  $M_kX_l$  справедливо следующее соотношение:  $k \text{ КЧ}(M) = l \text{ КЧ}(X)$ . Например, во фториде кальция  $\text{CaF}_2$  КЧ (Ca)=8, а КЧ (F)=4 (тетраэдр), в оксиде титана (IV)  $\text{TiO}_2$  (рутил) КЧ(Ti)=6 (искаженный октаэдр), а КЧ(O)=3 (искаженный треугольник), в оксиде алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (корунд) КЧ (Al)=6 (октаэдр), а КЧ (O) =4 (тетраэдр) и т. д. Если в структуре имеется две или более позиций одного и того же атома, то можно говорить о среднем КЧ, которое может принимать и дробное значение. Например, в хлориде свинца  $\text{PbCl}_2$  КЧ (Pb) = 9, откуда КЧ (Cl)=4,5. Действительно, Cl в хлориде свинца занимает две различные позиции в отношении 1:1 одна из них имеет КЧ=4 (тетраэдр), другая – КЧ=5. В более общем виде для кристалла с формулой  ${}^pM_k {}^qN_m \dots {}^rX_l$ , где верхние индексы обозначают КЧ, а нижние - стехиометрические коэффициенты, выполняется соотношение  $pk+qm+\dots=rl$ . Обычно при описании некоторой структуры сообщают только значения КЧ катионов. Однако, используя соотношение  $pk+qm+\dots=rl$ , нетрудно определить КЧ анионов. Например, в титанате кальция  $\text{CaTiO}_3$  атомы Ca имеют КЧ=12, а атомы Ti - 6. Из уравнения  $pk+qm+\dots=rl$  получим, что КЧ (O) =6 (4 атома Ca и 2 атома Ti).

Задача выбора КЧ и КП далеко не всегда имеет простое и однозначное решение. Так, при рассмотрении объемно-центрированной кубической структуры типа  $\alpha\text{-Fe}$ , кроме 8 ближайших соседей, расположенных в вершинах куба, атом Fe имеет еще 6 соседей на расстоянии, которое лишь на 15% больше кратчайшего. Поэтому КЧ в такой структуре можно обозначить условно суммой 8 + 6, а КП для него - ромбододекаэдр (см. рис. 5.1). Проведенные дополнительно расчеты решеточных сумм для такой структуры указывают на то, что эффективное КЧ в этом случае ближе всего равно 9. Особенно сложные ситуации возникают при выборе КЧ и КП крупных катионов, которые сильно «расталкивают» и деформируют плотную

упаковку анионов. Рассмотрим в качестве одного из примеров сульфат бария  $\text{BaSO}_4$  (барит). Если координация серы представляет собой лишь слегка искаженный кислородный тетраэдр со средним расстоянием  $\text{S-O}=1,50 \text{ \AA}$ , то вокруг  $\text{Ba}^{2+}$  образуется сложный КП с низкой симметрией и следующим набором межатомных расстояний:  $2,76 \text{ \AA}$  (1X);  $2,78 \text{ \AA}$  (1X);  $2,82 \text{ \AA}$  (2X);  $2,84 \text{ \AA}$  (2X);  $2,91 \text{ \AA}$  (2X);  $3,08 \text{ \AA}$  (2X);  $3,30 \text{ \AA}$  (2X), после чего следующий атом кислорода удаляется сразу на  $4,08 \text{ \AA}$ .

Таким образом, двенадцать соседей  $\text{Ba}^{2+}$  находятся от него на расстояниях, заключенных в интервале  $2,76\text{-}3,30 \text{ \AA}$  с «разбросом» в пределах 20%. Среднее межатомное расстояние  $\text{Ba-O}$  составляет около  $3,0 \text{ \AA}$  и близко к сумме ионных ( $3,01 \text{ \AA}$ ) и атомных ( $2,75 \text{ \AA}$ ) радиусов. Если отложить межатомные расстояния на гистограмме (число связей - расстояние), то большой «зазор» между значениями  $3,30$  и  $4,08 \text{ \AA}$  может служить критерием выбора  $\text{КЧ}=12$ .

### 6. Число формульных единиц (Z)

Установить тип химической формулы по структурным данным можно, подсчитав число атомов каждого сорта (химического элемента), приходящихся на одну элементарную ячейку. В рассматриваемой структуре фторида кальция  $\text{CaF}_2$  (рис. 4. 4). Все восемь ионов  $\text{F}^-$  расположены внутри элементарной; ячейки, принадлежат только этой ячейке. Расположение же ионов  $\text{Ca}^{2+}$  различно: часть из них локализована в восьми вершинах кубической ячейки структуры вещества, другая часть — в центрах всех шести ее граней. Поскольку каждый из восьми «вершинных» ионов  $\text{Ca}^{2+}$  принадлежит одновременно восьми соседним элементарным ячейкам — кубам, то лишь  $1/8$  часть каждого из них принадлежит исходной ячейке.

Таким образом, вклад «вершинных» атомов  $\text{Ca}$  в исходную ячейку будет равен  $1 \text{ Ca}$  ( $1/8 \times 8 = 1 \text{ Ca}$ ).

Каждый же из шести атомов  $\text{Ca}$ , расположенных в центрах граней кубической ячейки, принадлежит одновременно двум соседним ячейкам.

Отсюда вклад шести центрирующих грани куба атомов Ca будет равен  $1/2 \times 6 = 3$  Ca. В итоге на одну элементарную ячейку будет приходиться  $1+3 = 4$  атома Ca. Проведенный подсчет показывает, что на одну ячейку приходится четыре атома Ca и восемь атомов F. Это подтверждает тип химической формулы (AX) фторида кальция —  $\text{CaF}_2$ , где атомов Ca в два раза меньше, чем атомов F.

Определение числа атомов в ячейке Браве позволяет кроме типа химической формулы получить еще одну полезную константу — число формульных единиц, обозначаемое буквой  $Z$ . Для простых веществ, состоящих из атомов одного элемента (Si, Fe, Se и др.), число формульных единиц соответствует числу атомов в элементарной ячейке. Для простых молекулярных веществ ( $\text{I}_2$ ,  $\text{S}_8$  и т. д.) и молекулярных соединений, например,  $\text{CO}_2$  число  $Z$  равно числу молекул в ячейке. В подавляющем же большинстве неорганических и интерметаллических соединений ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CuAu}$  и т. д.) молекул нет, и в этом случае вместо термина «количество молекул» используют термин «число формульных единиц». В нашем примере, для фторида кальция  $Z = 4$ , так как четыре атома Ca и восемь F, приходящиеся на одну ячейку Браве, составят четыре формульные единицы « $\text{CaF}_2$ ».

Число формульных единиц можно определить экспериментально в процессе рентгеновского исследования вещества. Определив параметры ячейки Браве, а следовательно, и её объем, можно вычислить массу одной ячейки  $P = V \cdot \rho$ , где  $V$  — объем ячейки в  $\text{Å}^3$  ( $V \cdot 10^{-24}$  — в  $\text{см}^3$ ), а  $\rho$  — плотность в  $\text{г/см}^3$ , определенная тем или иным физическим способом. С другой стороны, масса той же ячейки есть произведение массы молекулы (молекулярной массы, выраженной в граммах) на число формульных единиц:  $P = M \cdot m \cdot Z$ , где  $M$  — молекулярная масса вещества;  $m$  — масса атома водорода, равная  $1,64 \cdot 10^{-24}$  г. Иными словами,  $V \cdot \rho = M \cdot m \cdot Z$ , откуда  $Z = V \cdot \rho / M \cdot 1,64 \cdot 10^{-24}$ .

## 7. Полиэдр Вороного-Дирихле



Химическая связь — это взаимодействие атомов одного и того же или разных химических элементов, в процессе которого происходит перестройка электронных оболочек связывающихся атомов, сопровождающееся понижением энергии всей системы. Независимо от агрегатного состояния вещества химическая связь всегда электростатическая и может быть описана с помощью представлений о валентных электронах связанных атомов. Признаком межатомного взаимодействия является изменение электронной плотности в пространстве между ядрами атомов. Ионная, металлическая и ван-дер-ваальсова связи не являются направленными. Это указывает на то, что электронная плотность вокруг атомов приблизительно сферически симметрична. Ковалентная и водородная связи, напротив, являются направленными, и максимум электронной плотности лежит на линии соединяющей взаимодействующие атомы.

Наиболее простым, не требующим знания электронного распределения, методом определения межатомных взаимодействий в кристаллах является **метод полиэдров Вороного-Дирихле**. **Полиэдром Вороного-Дирихле** является выпуклый многогранник, который можно получить пересечением плоскостей, каждая из которых проведена перпендикулярно отрезку, соединяющему центральную точку (или атом) с окружающими ее ближайшими соседями, и расположена посередине этого отрезка (рис 7. 1). Каждая плоскость — грань полиэдра — является общей для двух соседних полиэдров Вороного-Дирихле. Отсюда число граней полиэдра Вороного-Дирихле определяет координационное число соответствующего атома, а форма полиэдра непосредственно связана с формой координационного полиэдра вокруг атома. При этом если **грань** полиэдра Вороного-Дирихле указывает на **наличие межатомного взаимодействия** между соседними атомами, то её **размер** позволяет оценить его **силу**.

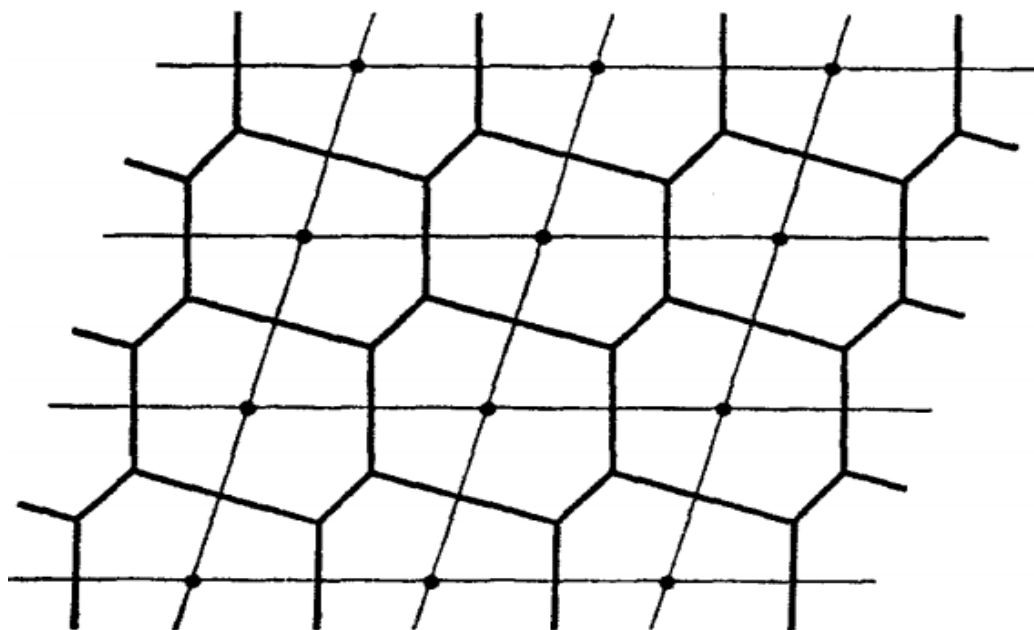


Рис. 7.1. Построение двумерной области Вороного-Дирихле

Тип химических связей, реализованных в той или иной кристаллической структуре, во многом определяет геометрию расположения атомов в кристаллическом пространстве, т. е. геометрический характер структуры.

### 8. Структурные единицы кристалла и мотив структуры

Во многих кристаллических структурах атомы благодаря особо прочному химическому связыванию объединяются в некоторые устойчивые и относительно изолированные группировки, которые удобно рассматривать как *структурные единицы кристаллов*. Они могут переходить почти без изменений из одной кристаллической структуры в другую. Выделение структурных единиц по их кристаллохимическим и геометрическим признакам позволяет определить характерные черты строения кристалла - *мотив структуры*.

Если в кристалле все атомы связаны друг с другом одинаковыми или близкими по типу химическими связями и их КЧ одинаковы или близки, то его структура называется *изодесмической* (или *гомодесмической*). Примерами изодесмических структур являются структуры металлов, ионных (NaCl, шпинель) или ковалентных (алмаз) веществ.

Структурными единицами таких кристаллов служат собственно сами атомы, и образующие трехмерную сетку приблизительно равноценных связей. Изодесмические структуры можно разделить на два основных вида: *координационные* и *каркасные*. В первых координация атомов одинакова (NaCl) или приблизительно одинакова (шпинель) во всех направлениях. Во втором случае одинаковые структурные группировки (например, SiO<sub>4</sub>-тетраэдры в кварце) образуют пространственную ажурную конструкцию, в которой имеются сравнительно большие пустоты.

Устойчивые обособленные группировки атомов появляются в кристалле тогда, когда связи в нем разного типа. Такие структуры называют *анизодесмическими* (или *гетеродесмическими*). Типичным примером являются молекулярные органические кристаллы, в которых атомы внутри молекулы связаны прочными ковалентными связями, а молекулы объединяются между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми связями. В неорганических кристаллах прочные структурные группировки составляют комплексные анионы типа SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> или молекулы CO<sub>2</sub>, I<sub>2</sub> и т. п. Эти группировки пространственно ограничены во всех трех измерениях; структуры, в которых они отчетливо выделяются, называют *островными* (например, сульфат CaSO<sub>4</sub> или карбонат CaCO<sub>3</sub> кальция). Островные группировки иногда обнаруживают более сложное строение: например, в *кольцевом* силикате берилле Be<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>[Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>] тетраэдры SiO<sub>4</sub> образуют шестерные кольца, которые объединяются (тетраэдрами BeO<sub>4</sub> и октаэдрами AlO<sub>6</sub>) в гексагональные трубки. Если в кристалле островные группировки нейтральны, то мы имеем дело с молекулярным кристаллом. Молекулярные структуры типичны для органических кристаллов и некоторых простых неорганических веществ (I<sub>2</sub>, HCl и т. п.). Сложные неорганические вещества редко кристаллизуются в молекулярных структурах. Один из немногих примеров таких структур приведен на рис. 8.1.

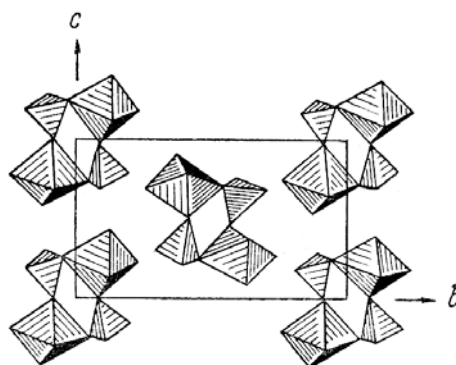


Рис. 8.1. Кристаллическая структура  $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  дискретных centrosимметричных молекул с двумя Mg – октаэдрами и двумя S – тетраэдрами в каждой

Протяженность структурных группировок в отдельных направлениях можно характеризовать числом измерений трехмерного пространства  $k$ , в которых они ограничены. Следовательно, число  $m = 3 - k$  указывает на число измерений пространства, в которых структурные группировки бесконечны и периодичны. Изодесмическим структурам соответствует  $k=0$ ,  $m=3$ . Такой кристалл можно рассматривать как единую гигантскую структурную группировку. По мере увеличения  $k$  и уменьшения  $m$  образуются последовательно *слоистые* ( $k=1$ ,  $m = 2$ ), *цепочечные* или *ленточные* ( $k = 2$ ,  $m = 1$ ) и *островные* ( $k = 3$ ,  $m= 0$ ) структуры.

Наряду со структурами, которые можно отнести вполне однозначно к одному из указанных типов, существуют и промежуточные структуры с не очень четко выраженными группировками, а также с группировками разного типа - *гибридные мотивы*.

### 9. Полиэдрическое изображение кристаллических структур

В 1929 г. Л. Полинг предложил удобный и наглядный метод моделирования кристаллических структур, которые подчиняются законам плотнейших шаровых упаковок. Согласно этому подходу, плотнейшая упаковка образуется более крупными по размеру атомами (обычно анионами).

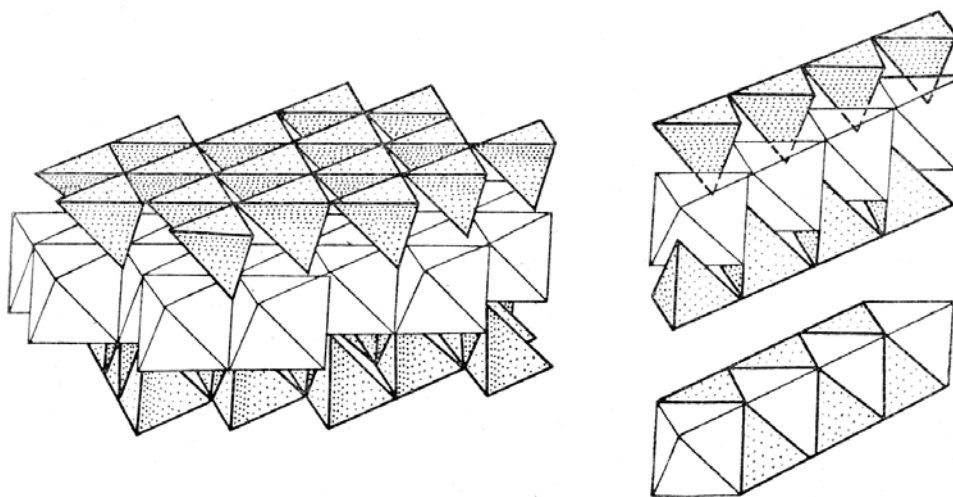


Рис. 9.1. Слой из октаэдров и тетраэдров; соотношение числа тетраэдров и октаэдров - 2:1

Вместе с тем число сортов анионов в кристалле чаще всего меньше, чем катионов, и это обеспечивает анионам возможность создать более однородную укладку. Если соединить между собой центры анионов в такой упаковке прямыми линиями, то все кристаллическое пространство окажется разрезанным без промежутков на тетраэдры и октаэдры, причем первых будет вдвое больше, чем вторых (рис. 9. 1). Всю структуру можно представить как состоящую из бесконечного числа слоев тетраэдров и октаэдров. В сплошном слое из таких многогранников половина тетраэдров смотрит вершиной вверх, а половина - вниз (рис. 9. 1). Основная идея полиэдрического метода Полинга заключается в том, что в модели из тетраэдров и октаэдров сохраняются лишь те многогранники, внутри которых находятся катионы. Незаселенные катионами полиэдры либо вообще не изображают, либо делают прозрачными.

Таким образом, в полиэдрической модели по Полингу от шара плотнейшей упаковки (аниона) остается лишь его центр (вершина КП катиона), а «тело» шара разрезается на части, из которых складываются октаэдры и тетраэдры (см. рис. 4. 2).

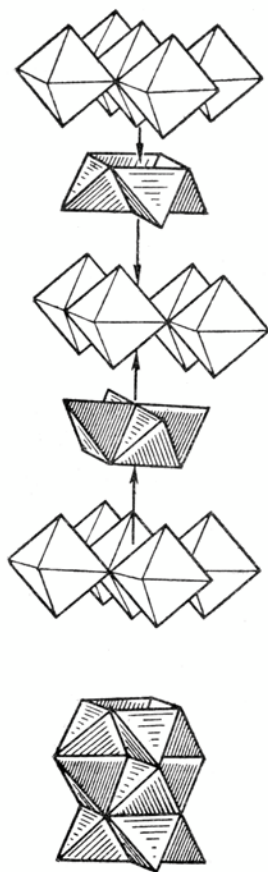


Рис. 9.2. Полиэдрическая модель структуры  $\text{Li}_2\text{O}$

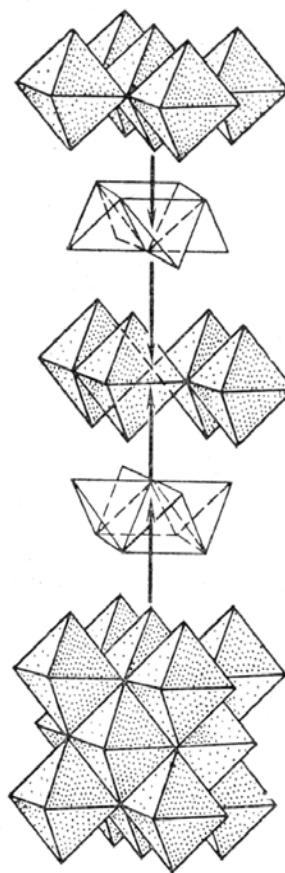


Рис. 9.3. Полиэдрическая модель структуры хлорида натрия (галита)

По Полингу представлена структура  $\text{Li}_2\text{O}$ , в которой мелкие ионы  $\text{Li}^+$  заполняют все тетраэдрические пустоты кубической плотнейшей упаковки из атомов кислорода, представляется укладкой непрозрачных (цветных) тетраэдров, переложенных прозрачными (пустыми) октаэдрами (рис. 9. 2). В противоположность этому в полиэдрической модели структурного типа галита  $\text{NaCl}$  при том же взаимном расположении полиэдров прозрачны тетраэдры и непрозрачны октаэдры (рис. 9. 3). Этим простым методом может быть изображено большое число важнейших структурных типов.

В структуре типа пирротина  $\text{FeS}$  - никелина  $\text{NiAs}$  октаэдры сочленяются друг с другом гранями и оставляют свободными тетраэдрические пустоты, также имеющие общую грань (рис. 9. 4). Такие октаэдры, разделяющие общие грани, образуют бесконечные колонки (стержни), которые проходят через всю структуру (рис. 9. 4. б).

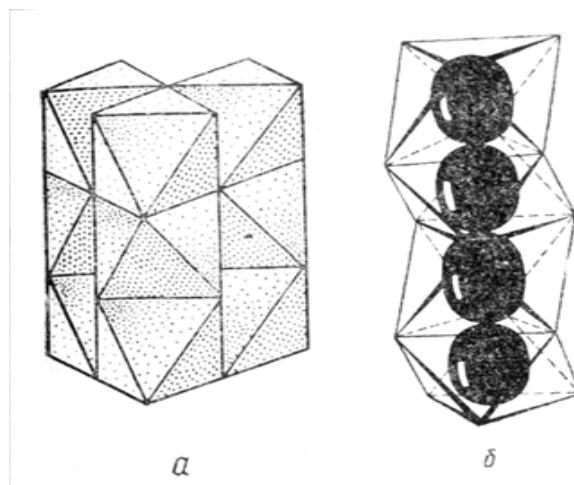


Рис. 9. 4. Полиэдрическая модель структуры пирротина FeS - никелина NiAs (а); колонка октаэдров, скрепленная связями металл-металл через общие грани (б)

Послойное чередование пустых и занятых октаэдров приводит к семейству слоистых структур, некоторые из полиэдрических моделей которых приведены на рис. 9. 5. Это различные политипы  $CdI_2$ .

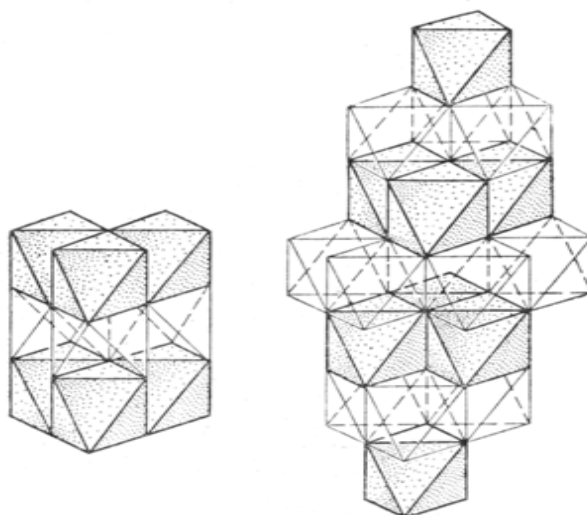


Рис. 9.5. Полиэдрические модели различных модификаций  $CdI_2$

Значительный прогресс в трактовке кристаллических структур полиэдрическим методом Полинга связан с работами Н. В. Белова. В его знаменитой «Синей книге» («Структура ионных кристаллов и металлических фаз» М., 1947) этот метод применяется не только к тем структурам, в которых анионы образуют истинную плотнейшую упаковку.

Поэтому, кроме тетраэдров и октаэдров, в моделях Белова в качестве КП катионов появляются самые разнообразные многогранники (кубы, тригональные призмы, различные восьми- и двенадцатигранники), причем с различной степенью искажения соответствующего правильного многогранника. Такой более широкий подход к полиэдрическому методу позволяет дать весьма выразительные модели, подчас, очень сложных кристаллических структур различных классов соединений. Например, силикатов, фосфатов, боратов, сульфидов и др. В частности, широко распространенный структурный тип флюорита  $\text{CaF}_2$  представляется в методе Белова укладкой из заполненных и пустых кубов вокруг катионов, чередующихся по принципу трехмерной шахматной доски (рис. 9. 6). При сравнении рис. 9. 6 с рис. 9. 2 бросается в глаза несхожесть катионных мотивов структур  $\text{CaF}_2$  и  $\text{Li}_2\text{O}$ , хотя их шариковые модели совершенно идентичны, так как в  $\text{Li}_2\text{O}$  с антифлюоритовой структурой по сравнению со структурой флюорита катионы просто меняются местами с анионами.

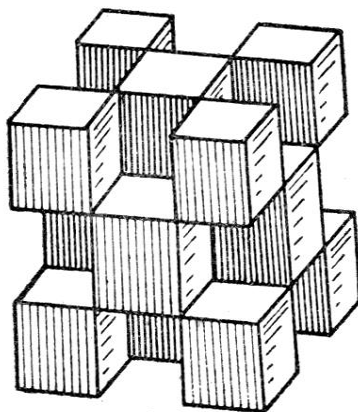


Рис. 9. 6. Структура фторида кальция (флюорита) как кладка кубов

В полиэдрических моделях кристаллических структур основное внимание обращается на катионный мотив, поэтому их преимущества перед моделями из шариков особенно ярко проявляются при сравнительном кристаллохимическом анализе групп и семейств кристаллов с общим или аналогичным анионом - простым или комплексным (оксидов, силикатов, сульфидов и т. п.).



## 10. Структурный тип и структурный класс

Определение *структурного типа* только на первый взгляд кажется тривиальным; на самом деле оно вызывает немалые затруднения. Легче всего начать с понятия *изоструктурности*, которое относится к двум или группе кристаллических веществ, имеющих одинаковую пространственную группу, в которой атомами заняты одни и те же правильные системы точек с одинаковыми координатами. Например, такие химически различные вещества, как NaCl, KF, CaO, PbS, EuTe и другие, изоструктурны между собой и относятся к структурному типу NaCl, пространственная группа  $Fm\bar{3}m$  (B1).

Таким образом, единственное различие кристаллических структур изоструктурных веществ заключается в разных значениях параметров элементарных ячеек.

С этой точки зрения *антиизоструктурными* оказываются вещества, в кристаллических структурах которых одни и те же правильные системы точек заняты противоположными по химическим функциям сортами атомов. Так, ThO<sub>2</sub> и Li<sub>2</sub>O имеют структуру типа флюорита CaF<sub>2</sub>, но в первом атомы кислорода окружены четырьмя атомами тория, расположенными в вершинах тетраэдра (и шестью атомами кислорода в вершинах правильного октаэдра), а во втором они окружены восемью атомами лития, размещенными в вершинах куба. Другими словами, атомы кислорода в Li<sub>2</sub>O занимают те же позиции, что атомы тория в ThO<sub>2</sub>, а атомы лития - те же позиции, что атомы кислорода в ThO<sub>2</sub>. Поэтому структуру типа Li<sub>2</sub>O принято называть антифлюоритовой.

Оба рассмотренных выше примера (структуры типа NaCl и CaF<sub>2</sub>) относятся к кубическим структурам, в которых атомы занимают только частные положения, не имеющие степеней свободы. В таких случаях изоструктурность совпадает с *изотипностью*, т. е. все изоструктурные вещества принадлежат к одному и тому же структурному типу.

Затруднения при отнесении кристаллических структур к одному структурному типу возникают при рассмотрении множества структур с одной или несколькими степенями свободы, которыми могут быть координаты атомных положений  $x$ ,  $y$  и  $z$ , отношения осей элементарной ячейки или межосевые углы. В подобных структурах атомная координация или относительное расположение атомов может меняться или не меняться в зависимости от конкретных величин этих параметров. Так, в кубической структуре типа шпинели  $MgAl_2O_4$  (пространственная группа  $Fd\bar{3}m$ ) атомы кислорода занимают положение с координатами  $u\bar{u}\bar{u}$ . Значение  $u$  меняется в реальных структурах от 0,36 до 0,40, что не приводит, однако, к изменению КЧ. Они не изменяются и при таких структурных искажениях, которые приводят к понижению симметрии структуры шпинели. Так, расщепление  $d$ -уровней переходных металлов со снятием их вырождения приводит к искажению КП (эффект Яна-Теллера) и тетрагонализации структуры шпинелей с  $Cu^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  (например,  $CuCr_2O_4$  и  $NiCr_2O_4$ - тетраэдрическое окружение меди сплюснутое, а никеля - вытянутое).

Таким образом, многочисленные соединения разных классов (оксиды, включая дефектные типа  $\gamma-Al_2O_3$ , халькогениды, фториды) со шпинелеподобной структурой изотипны, т.е. принадлежат к структурному типу шпинели, хотя в строгом смысле они не изоструктурны.

В тех случаях, когда параметры структуры различаются более существенно, изотипность может исчезнуть. Часто встречающийся пример такого рода дают структуры пирита  $FeS_2$  и твердой углекислоты  $CO_2$  (рис. 10.1). Обе эти структуры относятся к пространственной группе  $R\bar{3}$ . Атомы в них занимают одинаковые правильные системы точек с координатами  $(000; 0, 1/2; 1/2)$  и  $\pm (u\bar{u}\bar{u}; 1/2+u; 1/2-u, u)$ , но значения  $u$ , весьма различны: 0,39 и 0,11 соответственно.

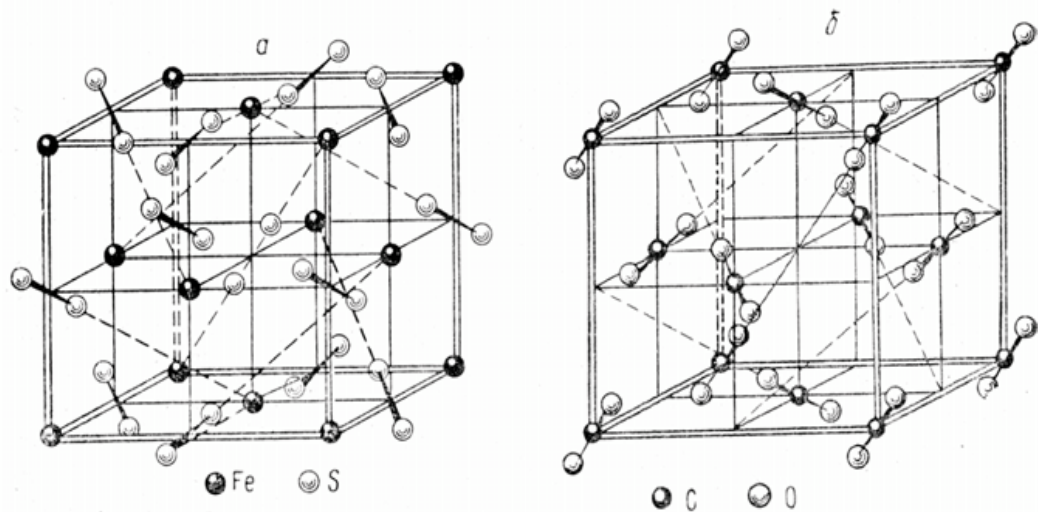


Рис. 10.1. Структурный тип пирита  $\text{FeS}_2$ (а); структурный тип  $\text{CO}_2$  (б)

В структуре  $\text{FeS}_2$  атомы железа и центры тяжести молекулярных групп  $\text{S}_2$  занимают разные позиции кубической гранецентрированной решетки с координатами исходных точек  $(0, 0, 0)$  и  $(1/2, 1/2, 1/2)$  соответственно. Отсюда ясно, что структура  $\text{FeS}_2$  сходна со структурой  $\text{NaCl}$  и КЧ атомов Fe по отношению к S равно 6, как в структуре  $\text{NaCl}$ .

В структуре  $\text{CO}_2$  центры тяжести молекул  $\text{CO}_2$  занимают одно положение с координатами исходной точки  $(0, 0, 0)$ . Атомы кислорода образуют гантель, в середине которой расположен атом углерода. Поэтому КЧ (C)=2, КЧ (O) = 1 и кристаллическая двуокись углерода имеет типичную молекулярную структуру. Общими между обеими структурами остаются лишь симметрия и мотив расположения молекулярных группировок  $\text{S}_2$  и  $\text{CO}_2$  по тройным непараллельным осям (рис. 10.1). По рассмотренным причинам пирит и  $\text{CO}_2$  нельзя отнести к одному структурному типу, но можно отнести к одному **структурному классу**, если последним термином обозначить совокупность структур с одинаковой пространственной группой и одинаковым размещением атомов (или молекул) по эквивалентным системам точек.

С другой стороны, такие кристаллы различных структурных классов, как галит  $\text{NaCl}$  ( $Fm\bar{3}m$ ),  $\text{CaC}_2$  ( $I4/m\bar{3}m$ ), пирит  $\text{FeS}_2$  ( $Pa\bar{3}$ ), кальцит  $\text{CaCO}_3$  ( $P\bar{3}c$ ), можно описать как построенные на основе одного структурного типа -

NaCl, если считать за одну частицу группировки  $C_2$ ,  $S_2$ ,  $CO_3$ . Такие структуры называют иногда *гомеотипными*, подразумевая их близкое геометрическое сходство. Например, структуру кальцита можно вывести из структуры галита, деформируя последнюю вдоль одной из осей  $L_3$  (она и становится главной осью ромбоэдрических кристаллов кальцита), и, заменяя атомы натрия атомами кальция, а атомы хлора - треугольными карбонат-ионами. Резкое различие кристаллографических форм этих кристаллов не мешает родству их атомного строения.

### 11. Кристаллохимические формулы

Очень желательно дать некоторую кристаллохимическую информацию в химической формуле вещества. Для этого справа вверху от символа каждого химического элемента помещают в прямоугольных скобках КЧ. Слева от формулы ставят подстрочные знаки  $\underset{\infty}{1}$ ,  $\underset{\infty}{2}$ ,  $\underset{\infty}{3}$ , указывающие соответственно на цепочечный, слоистый или координационный (каркасный) мотивы структуры. Например, кристаллохимическая формула барита в подобных обозначениях имеет вид  $\underset{\infty}{3} Ba^{[12]} S^{[4]} O_{[1S+2Ba]}$ .

Иногда распространённые группировки атомов (анионные или катионные радикалы) заключают в квадратные скобки. Тогда можно опустить в них указания на КЧ, считая их заранее известными. В сокращенном виде кристаллохимическая формула барита будет следующей:  $Ba^{[12]}[SO_4]$ , а структурного типа барита  $A^{[12]}[TX_4]$ , где  $A = Sr, Ba, Pb, K, Cs, NH_4$ ;  $T = S, Cl, B, Mn$ ;  $X = O, P$ .

К сожалению, единой системы кристаллохимических дополнений к химическим формулам, пока не существует. Иногда используются краткие обозначения структурных типов по классификации международного справочника «Structure Reports»: А - структуры элементов, В - структуры соединений типа АВ, С - структуры соединений АВ<sub>2</sub>, D - структуры соединений А<sub>n</sub>В<sub>m</sub>, Е - структуры соединений с более чем двумя сортами

атомов, но без радикалов, F - структуры с двух- или трехатомными радикалами, G - структуры с четырехатомными радикалами, H - с пятиатомными радикалами, L - структуры сплавов, S – силикатов.

Например структурный тип Cu обозначается A1, сфалерита ZnS – B3, барита BaSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, корунда Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - D5<sub>1</sub> и т. п. В одних структурных типах насчитываются десятки и сотни представителей (B3, B8), а в A9 - только один графит.

## 12. Основные категории кристаллохимии

В процессе изучения внешней формы, структуры, химического состава и свойств кристаллов исследователями была подмечена их чуткая реакция на малейшие изменения физико-химических условий окружающей среды. В одних случаях при изменении химического состава кристаллов сохраняется их форма, в других, наоборот, при одном и том же химическом составе появляются разные кристаллические структуры, в третьих закономерное изменение химического состава влечет за собой и закономерное изменение структуры. И задача кристаллохимика состоит в том, чтобы не только понять и объяснить эти явления, но и постараться предсказать поведение данного соединения при изменении P, T - условий и химического состава среды.

Анализ накопленного большого фактического материала позволил выявить многие особенности строения кристаллических веществ и сформулировать основные кристаллохимические понятия, охватывающие всю сумму эмпирических фактов и закономерностей, в результате обобщения которых были выявлены основные категории кристаллохимии: *морфотропия, полиморфизм, политипия и изоморфизм.*

### 12.1. Морфотропия

*Морфотропным рядом* называется ряд однотипных (по стехиометрии) соединений, в котором постепенное изменение каких-либо свойств при резком изменении состава (соотношения размеров атомов, типа химической связи и т. д.) приводит к скачкообразному, но закономерному изменению кристаллической структуры. В качестве примера рассмотрим соединения с

типом химической формулы AX — ряд хлоридов щелочных металлов:



$$r_{\text{Li}} = 0,76 \text{ \AA} \quad r_{\text{Na}} = 1,02 \text{ \AA} \quad r_{\text{K}} = 1,38 \text{ \AA} \quad r_{\text{Rb}} = 1,52 \text{ \AA} \quad r_{\text{Cs}} = 1,72 \text{ \AA}$$

В этом ряду первые четыре соединения относятся к структурному типу NaCl, переход к CsCl сопровождается резким изменением структурного типа: если первая группа характеризуется КЧ = 6 для катионов, то для CsCl КЧ = 8.

В приведенном ряду химически родственных ионных соединений постепенное увеличение размера катиона при неизменном анионе Cl ( $r = 1,81 \text{ \AA}$ ) приводит к увеличению отношений  $r_{\text{K}} : r_{\text{A}}$ , при этом для части ряда от Li до Rb эти отношения ( $r_{\text{Li}} : r_{\text{Cl}} = 0,42$ ;  $r_{\text{Na}} : r_{\text{Cl}} = 0,56$ ;  $r_{\text{K}} : r_{\text{Cl}} = 0,76$ ;  $r_{\text{Rb}} : r_{\text{Cl}} = 0,84$ ) не выходят из области устойчивости структур с КЧ = 6, тогда как для CsCl это отношение ( $r_{\text{Cs}} : r_{\text{Cl}} = 0,95$ ) приводит к структуре с КЧ = 8.

Таким образом, в рассмотренном ряде морфотропный переход обусловлен постепенным закономерным увеличением размеров катионов.

В ряду SiC, AlP, ZnS, AgI, AgF изменение структурного типа происходит за счет постепенного нарастания полярности связи: структурный тип сфалерита ZnS (КЧ = 4), характерный для первых четырех членов ряда, сменяется структурным типом галита NaCl (КЧ = 6) для кристаллов AgF.

## 12.2. Полиморфизм

**Полиморфизм** — одно из основных свойств кристаллического вещества, заключающееся в приспособлении структуры к меняющимся внешним условиям среды. Иными словами, это реакция кристаллического вещества на изменение физико-химических условий. И поскольку полиморфные превращения можно считать фазовыми превращениями, аналогичными переходу из одного агрегатного состояния в другое, то они подчиняются всем законам физической химии.

Полиморфизм простых веществ, т. е. существование разных структур, образованных одним химическим элементом (например, S, C, P и др.), называют *аллотропией*, например: алмаз и графит, модификации Fe. Для

обозначения различных полиморфных модификаций одного и того же соединения принято использовать буквенные обозначения  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и т. д. Так, для железа известны модификации:  $\alpha$ -Fe,  $\beta$ -Fe,  $\gamma$ -Fe,  $\omega$ -Fe. Они отличаются как структурой, так и физическими свойствами.

Полиморфные превращения, которые происходят при изменении температуры, но при постоянном давлении, делятся на две большие группы: **энантиотропные** (обратимые) и **моноклопные** (необратимые). При энантиотропном превращении точка перехода из одной модификации в другую лежит ниже температуры плавления вещества, т. е. существует температура (при определенном давлении), при которой обе модификации находятся в равновесии. Это превращение обратимо: ниже температуры перехода устойчива одна модификация, выше — другая. Например, известны две полиморфные модификации серы: ромбическая и моноклиная. Превращение одной модификации в другую происходит при  $T = 95,6^\circ\text{C}$ : охлаждение ниже этой температуры приводит к ромбической структуре, нагревание — к моноклиной. При **моноклопном** превращении точка перехода из одной модификации в другую лежит выше температуры плавления данного вещества. Такие переходы необратимы, точнее, обратный переход может осуществиться лишь при разрушении структуры — через жидкое или газообразное состояние. Например, одна из модификаций карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$ , — арагонит — при нагревании выше  $400^\circ\text{C}$  при нормальном давлении переходит в другую — кальцит. Однако охлаждение последнего к образованию арагонита не приводит.

Полиморфные превращения можно классифицировать по структурному признаку, выделяя несколько типов превращений: переходы, в которых не затронута первая координационная сфера вокруг атомов, и переходы с её изменением. К примеру, при переходе от ромбической модификации серы к моноклиной, структуры которых образованы восьмичленными кольцами из атомов S, изменяется лишь их взаимное расположение. Другой тип полиморфизма предполагает изменение первой координационной сферы. К

этому типу относится переход между графитом и алмазом, при котором гетеродесмическая слоистая структура графита ( $KЧ_c = 3$ ) с ковалентными связями между атомами в слоях и ван-дер-ваальсовыми между слоями переходит в гомодесмическую структуру алмаза ( $KЧ_c = 4$ ) с чисто ковалентной связью.

Существуют полиморфные переходы, связанные с вращением отдельных групп атомов или молекул. Структуры гидроксидов, например КОН и NaOH, как правило, относительно низкосимметричны за счет присутствия диполей OH. Однако симметрия их высокотемпературных модификаций повышается благодаря вращению диполей.

### 12.3. Политипия

**Политипия** — это превращения, при которых неизменными сохраняются целые участки структур. Чаще всего, это слои, иногда цепочки. Превращения заключаются в различной ориентации (комбинации) относительно друг друга указанных фрагментов структур в разных политипных модификациях. В качестве примера можно рассмотреть политипы — различные модификации —  $CdI_2$  (рис. 9. 5). Валентно-насыщенные пакеты  $CdI_2$ , — слои из  $CdI_2$ -октаэдров — чередуются со слоями вакантных октаэдрических пустот в структурах, построенных по закону различных плотнейших упаковок. Наиболее известными примерно из 70 модификаций этого соединения являются политипы с двух-, трех-, четырех- и шестислойными плотнейшими упаковками, самая многослойная из них содержит 64 слоя.

Политипные модификации почти не отличаются своими физико-химическими свойствами.

К настоящему времени явление политипии не получило должного объяснения.

### 12.4. Изоморфизм

Под **изоморфизмом** понимают способность веществ образовывать ограниченные или непрерывные ряды твердых растворов — смешанные



кристаллы — независимо от того, одинаковые или различные структуры имеют исходные компоненты. **Смешанные кристаллы** — изоморфные смеси, в структурах которых атомы одних элементов располагаются в позициях других. Это явление названо **изоморфным замещением**. Причем вначале считалось, что, только изоморфные (равноформенные) вещества способны давать **твердые растворы** (смешанные кристаллы). Например, имеющие одинаковую форму кристаллы KCl и KBr образуют смешанные кристаллы K (Cl, Br), т. е. изоморфны. Атомы Mg и Fe (так же как Cl и Br) замещают друг друга в любых пропорциях, т. е. дают **непрерывные ряды твердых растворов**. Такой **изоморфизм** назван **совершенным**. В дальнейшем выяснилось, что смешанные кристаллы могут давать и вещества с разными структурами (например,  $MgCl_2$ , со структурой типа  $CdCl_2$  и LiCl — структурный тип NaCl). С другой стороны, есть множество примеров, когда изоструктурные (с одинаковой структурой) вещества не дают твердых растворов. Так, карбонат кальция  $CaCO_3$  и нитрат натрия  $NaNO_3$ , изоструктурны, но не способны образовывать смешанные кристаллы, т. е. неизоморфны.

В. М. Гольдшмидт указал на то, что при внешнем различии такие категории как **морфотропия, полиморфизм, изоморфизм** связаны между собой взаимными переходами. Действительно, структура изоморфной смеси может скачком перестроиться при достижении некоторой определенной концентрации примеси (**изодеформизм**). Так, при относительно небольших примесях кадмия твердый раствор (Zn, Cd)S имеет структуру сфалерита, а при больших его содержаниях (Cd, Zn)S переходит в структуру вюртцита (гринокит). Этот переход можно рассматривать условно как морфотропное превращение, при частичном замещении катионной структурной единицы. Оно является следствием деформации структуры твердого раствора под влиянием изменения среднего размера катиона. Относительные размеры структурных единиц изменяются и под действием внешних факторов. Так, давление

относительно сильнее уменьшает радиус крупного и рыхлого аниона, чем катиона в ионных кристаллах. Повышение температуры, наоборот, сильнее увеличивает размер аниона, чем катиона. Поэтому полиморфизм можно рассматривать как следствие изменения отношения размеров катиона и аниона при постоянном составе и назвать, вслед за В. М. Гольдшмидтом, *автоморфотропией*.

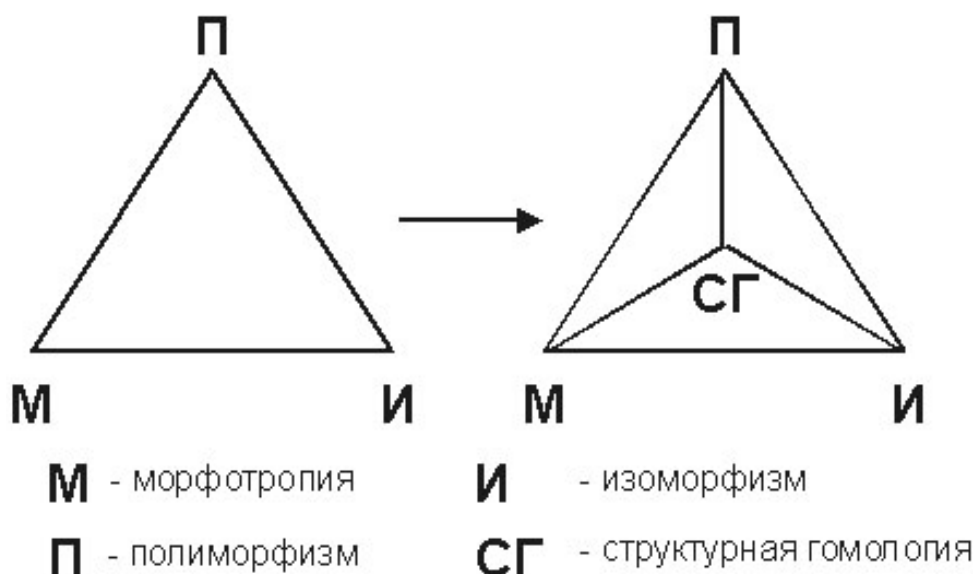


Рис. 12.1. Связи и взаимные переходы категорий кристаллохимии

Следует помнить, однако, что эта трактовка не является исчерпывающей и не объясняет, например, полиморфизм простых веществ. Она, скорее, может служить иллюстрацией мысли Гольдшмидта о существовании скрытых связей между основными категориями кристаллохимии. Наличие таких связей и взаимных переходов категорий кристаллохимии можно изобразить в виде треугольника.

Накопленный в прошлом веке теоретический и экспериментальный кристаллохимический материал позволил от треугольника категорий перейти к «*тетраэдру кристаллохимии*». Этой четвертой вершиной служит СГ – *структурная гомология*, которую можно определить как существование гомологических рядов кристаллических структур (структурных типов), связанных между собой промежуточными членами ряда. Структурная гомология, таким образом, имеет дело с постепенностью структурных изменений дискретных членов ряда в

противоположность морфотропии, которая описывает резкие изменения структуры. Типичные гомологические ряды химических составов и кристаллических структур известны для пирротинов  $\text{Fe}_{n-1}\text{Sn}$  ( $n \geq 8$ ), уранинитов  $\text{UO}_{2+x}$ , оксидов титана  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  ( $n=4-9$ ), молибдена  $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$  (фазы Магнели).

В тех случаях, когда в морфотропном ряду соединений сохраняется сходство кристаллических структур, понятия морфотропии и структурной гомологии совпадают. В качестве примера подобного совпадения можно указать на ряд фаз Лавеса  $\text{MgCu}_2$ - $\text{MgNi}$ - $\text{MgZn}_2$ , близко родственных по структуре. В некоторых типах полиморфизма структуры модификаций связаны друг с другом четкими гомологическими отношениями. Структурная гомология, в свою очередь, часто также является условием изоморфных замещений. Это, в конечном счете, ведет к взаимным перекрытиям между СГ и остальными категориями (М, И, П), что и выражается «тетраэдром кристаллохимии».

### Заключение

Кристаллохимия, возраст которой приближается к столетию, всё ещё молодая наука. Она продолжает бурно развиваться, испытывая сильное влияние со стороны квантовой химии и физики твердого тела, но, не сливаясь с ними. Важной её задачей является рентгеноструктурное определение атомного строения кристаллов, несмотря на то, что атомные структуры громадного числа соединений уже определены, созданы их структурно-кристаллохимические систематики. Совершенствование рентгеновской методики и техники структурных расчётов привело к возможности перейти к решению гораздо более сложной задачи, чем определение координат атомов: установлению характера *распределения электронной плотности в кристаллах*. К настоящему времени распределение плотности валентных электронов изучено уже в сотнях кристаллов разной степени сложности и разной природы. Эти сведения чрезвычайно углубили

понимание природы связывания атомов в кристаллах. В последние годы кристаллохимия подошла вплотную к решению задач теоретического моделирования кристаллической структуры и свойств кристалла. В таком подходе кристаллохимии видны возможности прогнозирования, практического приложения и ближайшие перспективы развития самой науки.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. — М.: Наука, 1971.
2. Зоркий П. М. Симметрия молекул и кристаллических структур. — М.: МГУ, 1986.
3. Егоров-Тисменко Ю. К. Кристаллография и кристаллохимия: учебник. — М.: КДУ, 2005.
4. Урусов В. С., Ерёмин Н. Н. Кристаллохимия: учебное пособие. — М.: МГУ, 2004.
5. Шаскольская М. П. Кристаллография: учебник. — М.: Высшая школа, 1984.

# Предельные группы симметрии Кюри

Группы Кюри являются обобщениями конечных точечных групп при условии, что порядок оси симметрии стремится к бесконечности.

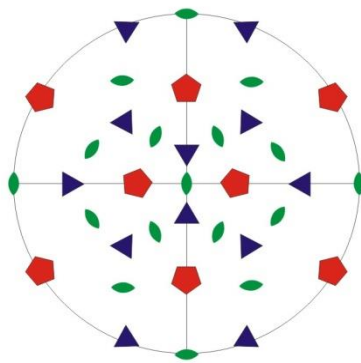


**П.Кюри**  
Nobel Prize  
1903 (Physics)

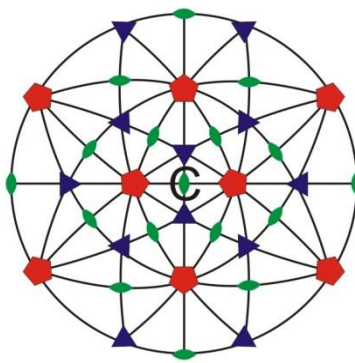
**Принцип суперпозиции Кюри** - кристалл под внешним воздействием будет обладать теми элементами симметрии, которые являются общими для кристалла при отсутствии воздействия и для воздействия при отсутствии кристалла

		<b>группа <math>\infty</math></b> <i>вращающегося конуса</i> <b>правая и левая</b> Описывает симметрию среды с особым полярным направлением
		<b>группа <math>\infty m</math></b> <i>неподвижного конуса</i> Описывает симметрию однородного электрического поля
		<b>группа <math>\infty/m</math></b> <i>вращающегося цилиндра</i> <b>правая и левая</b> Описывает симметрию однородного магнитного поля
		<b>группа <math>\infty 2</math></b> <i>правая и левая</i> Описывает симметрию оптически активной анизотропной среды
		<b>группа <math>\infty/m m</math></b> <i>неподвижного цилиндра</i> Описывает симметрию однородного поля одноосных механических напряжений (сжатие, растяжение)
		<b>группа <math>\infty/\infty</math></b> <i>правая и левая</i> Описывает симметрию оптически активной изотропной среды
		<b>группа <math>\infty/\infty m</math></b> Описывает симметрию скалярных воздействий (однородное нагревание, гидростатическое сжатие)

## Икосаэдрические группы



Группа  $I - 6L_5, 10L_3, 15L_2$



Группа  $I_h - 6L_5, 10L_3, 15L_2, 15PC$

### Примеры икосаэдрической симметрии:

- Аперидические структуры (квазикристаллы)
- Атомные кластеры
- Фрагменты нанотрубок
- Фуллерены
- Локальное атомное окружение в структурах (В и другие)
- Вирусные капсиды
- Искусственные геометрические фигуры

12 граней CCG - $L_2(I)$ CCG - $L_25P(I_h)$	30 граней CCG - $L_2(I)$ CCG - $L_22P(I_h)$	20 граней CCG - $L_3(I)$ CCG - $L_33P(I_h)$	60 граней CCG - $I(I)$ CCG - $P(I_h)$	60 граней CCG - $I(I)$ CCG - $P(I_h)$	60 граней CCG - $I(I)$ CCG - $P(I_h)$	60 граней общая форма класса $I$
120 граней общая форма класса $I_h$						

© 2011 г. МГУ им. М.В.Ломоносова. Российский Ф.С. Институт кристаллографии и кристаллохимии. Автор: Ермаков И.В.

# 32 КЛАССА СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛОВ

Категория	НИЗШАЯ $a \neq b \neq c$			СРЕДНЯЯ $a = b \neq c$			ВЫСШАЯ $a = b = c$	
Сингония	Триклинная $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	Моноклиная $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$	Ромбическая $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Тетрагональная $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Гексагональная $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$		Кубическая $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
					Тригональная	Гексагональная		
$C_n$	$L_1, C_1$  $1$ моноздр	$L_2, C_2$  $2$ осевой диэдр		$L_4, C_4$  $4$ пирамида (тетр.)	$L_3, C_3$  $3$ пирамида (триг.)	$L_6, C_6$  $6$ пирамида (секс.)		
$C_{ni}$	$C, C_i$  $1$ тинакоид	$P, C_s$  $m$ плоскостной диэдр		$L_4, C_{4i}$  $4$ тетраэдр (тетр.)	$L_3, C_{3i}$  $3$ ромбоэдр			
$D_n$			$3L_2, D_2$  $222$ тетраэдр (ромб.)	$L_4L_2, D_4$  $422$ пирамидоэдр (тетр.)	$L_33L_2, D_3$  $32$ трапецоэдр (триг.)	$L_66L_2, D_6$  $622$ трапецоэдр (секс.)	$3L_24L_3, T$  $23$ пентагон-три-тетраэдр	$3L_4L_26L_2, O$  $432$ пентагон-три-октаэдр
$C_{nh}$		$L_2PC, C_{2h}$  $2/m$ призма (ромб.)		$L_4PC, C_{4h}$  $4/m$ би-пирамида (тетр.)	$L_3, C_{3h} = C_{6i}$  $6$ би-пирамида (триг.)	$L_6PC, C_{6h}$  $6/m$ би-пирамида (секс.)		
$C_{nv}$			$L_2P, C_{2v}$  $mm2$ пирамида (ромб.)	$L_4P, C_{4v}$  $4mm$ пирамида (ди-тетр.)	$L_3P, C_{3v}$  $3m$ пирамида (ди-триг.)	$L_6P, C_{6v}$  $6mm$ пирамида (ди-секс.)		
<p><b>Обозначения</b></p> <p>Символ Браве      Символ Шенфлиса</p> <p>Графическое изображение класса симметрии</p> <p>Международный символ      Форма общего положения</p>		$D_{nh}$	$3L_23PC, D_{2h}$  $mmm$ би-пирамида (ромб.)	$L_4L_25PC, D_{4h}$  $4/mmm$ би-пирамида (ди-тетр.)	$L_33L_24P, D_{3h}$  $6m2$ би-пирамида (ди-триг.)	$L_66L_27PC, D_{6h}$  $6/mmm$ би-пирамида (ди-секс.)	$3L_24L_33PC, T_h$  $m3$ додекаэдр	$3L_4L_26L_29PC, O_h$  $m3m$ гекса-октаэдр
			$D_{nd}$	$L_22L_22P, D_{2d}$  $4m2$ тетр. скаленоэдр	$L_33L_23PC, D_{3d}$  $3m$ триг. скаленоэдр	$3L_24L_26P, T_d$  $43m$ гекса-тетраэдр		

© Кафедра кристаллографии  
Авторы:  
Березин И.И.,  
Зорина А.П.,  
Курочкина Я.В.,  
Дорохова Г.И.

# 47 ПРОСТЫХ ФОРМ КРИСТАЛЛОВ

<p>МОНОЭДР      ПИНАКОИД      ДИЭДР      СЕЧЕНИЕ РОМБИЧЕСКОЙ ПРИЗМЫ</p> <p>РОМБИЧЕСКИЙ ТЕТРАЭДР      РОМБИЧЕСКАЯ ПИРАМИДА      РОМБИЧЕСКАЯ БИПИРАМИДА      РОМБИЧЕСКАЯ ПРИЗМА</p> <p><b>ПРОСТЫЕ ФОРМЫ НИЗШЕЙ КАТЕГОРИИ</b></p>	<p>ТРИГОНАЛЬНАЯ      ДИТРИГОНАЛЬНАЯ      ТЕТРАГОНАЛЬНАЯ      ДИТЕТРАГОНАЛЬНАЯ      ГЕКСАГОНАЛЬНАЯ      ДИГЕКСАГОНАЛЬНАЯ</p> <p><b>ПРИЗМЫ СРЕДНЕЙ КАТЕГОРИИ И ИХ СЕЧЕНИЯ</b></p>
<p>ТРИГОНАЛЬНАЯ      ТЕТРАГОНАЛЬНАЯ      ГЕКСАГОНАЛЬНАЯ</p> <p>ДИТРИГОНАЛЬНАЯ      ДИТЕТРАГОНАЛЬНАЯ      ДИГЕКСАГОНАЛЬНАЯ</p> <p><b>ПИРАМИДЫ СРЕДНЕЙ КАТЕГОРИИ</b></p>	<p>ТРИГОНАЛЬНАЯ      ТЕТРАГОНАЛЬНАЯ      ГЕКСАГОНАЛЬНАЯ</p> <p>ДИТРИГОНАЛЬНАЯ      ДИТЕТРАГОНАЛЬНАЯ      ДИГЕКСАГОНАЛЬНАЯ</p> <p><b>БИПИРАМИДЫ СРЕДНЕЙ КАТЕГОРИИ</b></p>
<p>ТЕТРАГОНАЛЬНЫЙ ТЕТРАЭДР      ТЕТРАГОНАЛЬНЫЙ СКАЛЕНОЭДР      РОМБОЭДР      ТРИГОНАЛЬНЫЙ СКАЛЕНОЭДР</p> <p><b>ПРОСТЫЕ ФОРМЫ СРЕДНЕЙ КАТЕГОРИИ</b></p>	<p>ТРИГОНАЛЬНЫЙ      ТЕТРАГОНАЛЬНЫЙ      ГЕКСАГОНАЛЬНЫЙ</p> <p><b>ТРАПЕЦОЭДРЫ</b></p>
<p>ТЕТРАЭДР      ТРИГОНТРИТЕТРАЭДР      ТЕТРАГОНТРИТЕТРАЭДР      ПЕНТАГОНТРИТЕТРАЭДР      ГЕКСАТЕТРАЭДР</p> <p>ОКТАЭДР      ТРИГОНТРИОКТАЭДР      ТЕТРАГОНТРИОКТАЭДР      ПЕНТАГОНТРИОКТАЭДР      ГЕКСАОКТАЭДР</p> <p>ГЕКСАЭДР (КУБ)      ТЕТРАГЕКСАЭДР      РОМБОДОДЕКАЭДР      ПЕНТАГОНДОДЕКАЭДР      ДИДОДЕКАЭДР</p> <p><b>ПРОСТЫЕ ФОРМЫ КУБИЧЕСКОЙ СИГНОНИИ</b></p>	

Билеты для зачёта по кристаллохимии для направления подготовки бакалавров  
152200 «Наноинженерия»

Билет 1

1. Предмет и задачи кристаллохимии. Дайте определения понятиям: «симметричная фигура», «симметрическая операция», «элемент симметрии».

2. Структура соединения АВ характеризуется кубической элементарной ячейкой. Базис структуры этого соединения: А: 000,  $1/2 1/2 0$ ,  $0 1/2 1/2$ ,  $1/2 0 1/2$ ; В:  $0 1/2 0$ ,  $0 0 1/2$ ,  $1/2 0 0$ ,  $1/2 1/2 1/2$ . Определите тип ячейки Браве, координацию атомов А атомами В и атомов В атомами А.

Билет 2

1. Простые формы: понятие, основные названия, классификация.

2. Дано ионное соединение RbJ, имеющее структуру типа NaCl. Величина радиуса  $J^- = 2,20 \text{ \AA}$ . Определите радиус  $Rb^+$ , полагая, что в структуре ионного кристалла осуществляются контакты между ионами различных знаков. Параметр  $a = 7,33 \text{ \AA}$ .

Билет 3

1. Основные элементы кристаллической решетки: узлы, ряды, плоскости, их характеристики.

2. Обозначьте формулы симметрии кристаллических многогранников: прямоугольного параллелепипеда; тетраэдра; куба; октаэдра.

Билет 4

1. Понятие о кристаллической решетке и атомной структуре кристаллического вещества.

2. Обозначьте элементы симметрии в молекуле и составьте формулу симметрии.

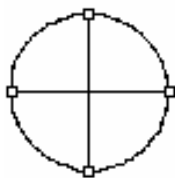




Билет 5

1. Понятие об элементарной ячейке. Типы ячеек по симметрии. Многовариантность выбора ячеек, примитивные и непримитивные ячейки.

2. Укажите все элементы симметрии в кристаллическом многограннике, если в нем имеются элементы, указанные на чертеже.



Билет 6

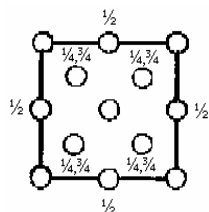
1. Правила однозначного выбора элементарных ячеек. 14 типов решеток Бравэ.

2. Изобразите на проекции расположение элементов симметрии в точечной группе 23.

Билет 7

1. Классификация элементов симметрии и симметрических операций. Приведите примеры.

2. Определить тип решетки, если проекция элементарной ячейки имеет вид, показанный на рисунке. Ячейка имеет форму куба, боковое ребро которой перпендикулярно к плоскости проекции.



Билет 8

1. Теоремы взаимодействия элементов симметрии конечных фигур.

2. Натрий кристаллизуется в двух модификациях (структурные типы – Cu и  $\alpha$ -Fe). Параметр одной из них равен 4,28 Å. Определите, какая это модификация, рассчитайте плотность.

Билет 9

1. Классификация по симметрии конечных фигур: категории, сингонии.
2. Кратчайшее межатомное расстояние в одной из модификаций стронция 4,18 Å (структурный тип  $\alpha$ -Fe). Определите плотность кристаллов.

Билет 10

1. Обозначения элементов симметрии и точечных групп. Символика Бравэ, Шенфлиса, Германа-Могена.
2. В кристаллической структуре  $AB_2C_4$  атомы С образуют плотнейшую упаковку. Координационное число атомов А – 4, атомов В – 6. Каков тип занятых пустот? Какая часть пустот заполнена?

Билет 11

1. Понятие о предельных группах симметрии.
2. Изобразите стереографическую проекцию кристаллического многогранника в форме спичечной коробки.

Билет 12

1. 32 класса симметрии.
2. Атомы А располагаются в вершинах кубической ячейки, атом В – в ее центре, атомы С – в центрах всех граней. Найдите координационные числа и координационные многогранники всех атомов. Определите характер структуры.

Билет 13

1. Группы симметрии.
2. Атомы А располагаются в вершинах кубической ячейки, атом В – в ее центре, атомы С – в центрах всех граней. Найдите координационные числа и координационные многогранники всех атомов. Определите характер структуры.

### Билет 14

1. Понятие о пространственной симметрии: винтовые оси симметрии, плоскости скользящего отражения.

2. Изобразите на проекции расположение элементов симметрии в следующих точечных группах:  $C_{2h}$ ;  $C_{2v}$ ;  $D_{3d}$ ;

### Билет 15

1. Понятие о пространственной симметрии: пространственные группы, их обозначения.

2. Изобразите проекцию элементов симметрии, содержащихся в прямом параллелепипеде.

### Билет 16

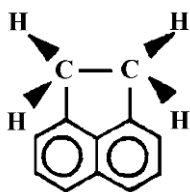
1. Понятие о пространственной симметрии: правильные системы точек.

2. Изобразите проекцию элементов симметрии, содержащихся в тригональной пирамиде.

### Билет 17

1. Структурные типы и структурные классы.

2. Обозначьте элементы симметрии в молекуле аценафтена и составьте формулу симметрии.



### Билет 18

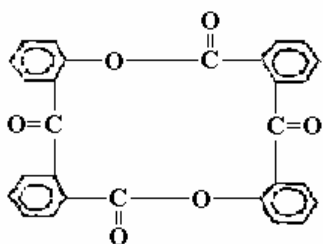
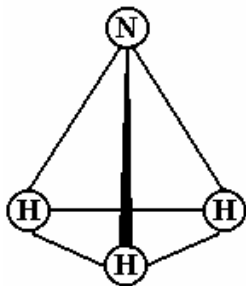
1. Концепция плотнейших упаковок. Характеристики упаковок: слойность, типы пустот.

2. Изобразите на проекции расположение элементов симметрии в точечной группе  $m\bar{3}m$ .

Билет 19

1. Мотив структуры.

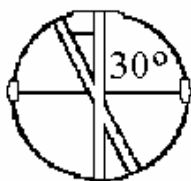
2. Обозначьте формулы симметрии молекул:



Билет 20

1. Кристаллографическая плотность. Экспериментальное определение числа формульных единиц в ячейке.

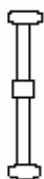
2. Укажите все элементы симметрии в кристаллическом многограннике, если в нем имеются элементы, указанные на чертеже.



Билет 21

1. Полиморфизм. Приведите примеры.

2. По заданным элементам симметрии, пользуясь теоремами взаимодействия, вывести стереографическую проекцию точечной группы.



Билет 22

- 1.Изоморфизм. Твёрдые растворы. Приведите примеры.
2. Изобразите стереографическую проекцию точечной группы  $mmm$ .

Билет 23

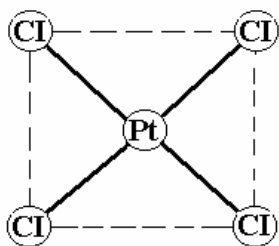
- 1.Морфотропия. Приведите примеры.
2. Изобразите проекцию элементов симметрии, содержащихся в косоугольном параллелепипеде.

Билет 24

- 1.Кристаллографические системы координат, категории и сингонии.

Билет 25

- 1.Координационный полиэдр и координационное число. Приведите примеры.
2. Обозначьте формулы симметрии молекулы



Билет 26

- 1.Полиэдрическое изображение кристаллических структур.
2. Изобразите на проекции расположение элементов симметрии в точечной группе  $2/m$ .