

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени академика С.П. КОРОЛЕВА»  
(Самарский университет)

## **ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ**

Рекомендовано редакционно-издательским советом федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по программам высшего образования специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия и направления 04.03.01 Химия

С А М А Р А  
Издательство Самарского университета  
2016

УДК 546  
ББК 24.1  
П82

Авторы: **В. Н. Серезкин, Д. В. Пушкин, М. Ю. Шилова,  
В. В. Клепов, А. В. Савченков**

**Рецензенты** д-р хим. наук, проф. С. В. Курбатова,  
д-р хим. наук, проф. И. К. Гаркушин

П82 **Пространственные группы симметрии:** учеб. пособие /  
[В. Н. Серезкин и др.]. – Самара: Изд-во Самарского университета,  
2016. – 40 с.

**ISBN 978-5-7883-1127-2**

Данное издание является логическим продолжением ранее изданного пособия «Точечные группы симметрии» и создано с целью облегчить самостоятельную работу студентов по овладению фундаментальными представлениями и понятиями кристаллохимии. В пособии в компактной форме изложена основная информация о пространственных группах симметрии и правильных системах точек. Кроме того, включен ряд задач, решение которых должно помочь студентам уяснить смысл вводимых представлений и определений, а также подготовить их к самостоятельной работе с научной и справочной литературой по кристаллохимии и химии твердого тела.

Пособие подготовлено при поддержке базовой части Государственного задания Минобрнауки РФ.

Предназначено студентам, обучающимся по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия и направлению 04.03.01 Химия.

Подготовлено на кафедре неорганической химии.

УДК 546  
ББК 24.1

## Содержание

Кристаллическая решетка	4
Узловые ряды в кристаллической решетке	5
Миллеровские индексы плоскостей кристаллической решетки	7
Решетки Бравэ	8
Элементы симметрии кристаллических структур	10
Пространственные группы симметрии	13
Правильные системы точек	19
Базы данных кристаллографической информации	20
Кристаллохимический анализ структур соединений	21
Библиографический список	24
Вопросы для самоконтроля	25
Ответы	31
Приложение	32

## Кристаллическая решетка

Фундаментальным свойством кристаллов является трехмерная периодичность их строения, вследствие которой одинаковые материальные частицы (атомы, ионы или молекулы) закономерно повторяются в трех измерениях. Операциями симметрии, обуславливающими трехмерную периодичность структуры кристалла и возникающими только на микроскопическом уровне описания его симметрии, являются трансляции. **Трансляция** – это вектор, при переносе на который кристаллическая структура совмещается сама с собой. Полная совокупность всех возможных трансляций в структуре кристалла образует **кристаллическую решетку** (трансляционную подгруппу пространственной группы симметрии), которую можно изобразить в виде совокупности точек, отмечающих концы всех трансляций, отложенных от общего начала координат.

В качестве примера на рис. 1 приведен фрагмент бесконечной двумерной кристаллической структуры, в которой все эквивалентные точки (расположены в плоскости рисунка) совмещаются друг с другом при любом одновременном параллельном переносе всех точек на величину любого вектора ( $\mathbf{t}_1$ ,  $\mathbf{t}_2$  и т.д.).

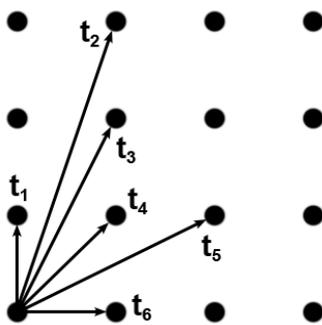


Рис. 1. Фрагмент двумерной кристаллической решетки

Поскольку в любой кристаллической решетке число возможных трансляций бесконечно, охарактеризовать трехмерную периодичность кристалла перечислением всех трансляций практически невозможно. На практике для решения этой задачи используется параллелепеды повторяемости. Так, в любой трехмерной кристаллической решетке можно выбрать три не лежащие в одной плоскости трансляции, которые пересекаются в одной точке – начале координат. На выбранных трансляциях (векторы  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ ), которые обычно задают шестью скалярными параметрами: размерами трансляций  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и углами между их направлениями  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , можно построить параллелепипед (рис. 2), характеризующий всю

кристаллическую решетку. Действительно, при переносе параллелепипеда повторяемости на любой вектор  $\mathbf{t}_{mnp}$ , удовлетворяющий условию  $\mathbf{t}_{mnp} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$ , где  $m, n, p$  – любые целые числа, можно воссоздать всю бесконечную кристаллическую решетку. Иначе говоря, бесконечную кристаллическую решетку можно мысленно разбить на бесчисленное количество идентичных параллелепипедов, которые касаются друг друга своими одинаковыми гранями и без промежутков занимают все пространство.

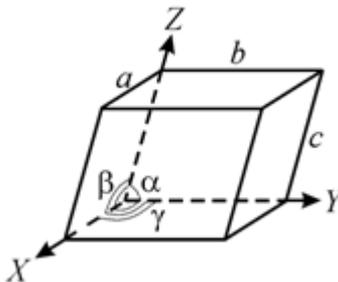


Рис. 2. Параллелепипед повторяемости

Если координатные оси  $x, y, z$  (рис. 2) выбраны в соответствии с принятыми в кристаллохимии правилами (табл. 1 Приложения), то параллелепипед повторяемости называется элементарной ячейкой кристалла. Подчеркнем, что параметры  $a, b, c$  элементарной ячейки всегда являются единичными векторами соответственно для координатных осей  $x, y, z$  в трехмерном пространстве. В зависимости от симметрии кристалла число независимых параметров элементарной ячейки и, следовательно, соответствующей кристаллической решетки, согласно данным табл. 2 Приложения, изменяется от 6 (триклинная сингония) до 1 (кубическая сингония).

### Узловые ряды в кристаллической решетке

Одной из основных особенностей кристаллов является анизотропия их свойств. Анизотропия (в противоположность изотропии) проявляется в том, что физические свойства кристалла зависят от направления в нем. Например, в слоистом кристалле графита смещение атомов соседних слоев друг относительно друга происходит легче, чем смещение атомов одного слоя, т.к. последние связаны друг с другом сильными ковалентными связями, в то время как связь между слоями осуществляется за счет слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Чтобы иметь возможность однозначно охарактеризовать какое-либо направление в кристаллической решетке было введено понятие индексов направления (или узлового ряда)  $[pqr]$ .

Прежде чем перейти непосредственно к рассмотрению указанных индексов  $[pqr]$ , необходимо задать способ определения координат любого узла кристаллической решетки. В качестве таких координат используют коэффициенты  $mnp$  в уравнении  $\mathbf{t}_{mnp} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$ , показывающие целое число трансляций  $\mathbf{a}, \mathbf{b}$  и  $\mathbf{c}$ , участвующих в переносе точки из начала координат в заданную точку кристаллической решетки. Целочисленные индексы  $mnp$ , ука-

зывающие координаты узловой точки, задают в двойных квадратных скобках. В качестве примера на рис. 3 приведен фрагмент решетки с началом координат в узле, отмеченном индексами  $[[000]]$ . Данный рисунок представляет собой систему координат, в которой роль единиц измерения вдоль осей  $x$ ,  $y$  и  $z$  играют трансляции  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{c}$ .

Теперь, имея представление о способе задания координат узлов кристаллической решетки, можно перейти к рассмотрению индексов  $[pqr]$ . Индексы  $[pqr]$  показывают координаты ближайшего к началу координат узла, который пересекает выбранный узловой ряд, при условии, что ряд проходит через узел  $[[000]]$ . В качестве примера на рис. 3 представлен узловой ряд, заданный линией  $A$ . Поскольку идеальный кристалл представляет собой бесконечный объект, имеющий бесконечное число трансляций, указанный узловой ряд  $A$  может быть размножен трансляциями на бесконечное количество дополнительных узловых рядов, каждый из которых будет параллелен исходному. При этом как исходный, так и порожденные узловые ряды можно описать одним и тем же набором индексов  $[pqr]$ . Поэтому узловой ряд  $A$  можно сместить на две трансляции  $\mathbf{b}$  (или четыре трансляции  $\mathbf{a}$ ) так, чтобы он пересекал начало координат. При этом ближайшим к началу координат узлом, который пересекает полученная прямая  $B$ , является узел  $[[210]]$ . Таким образом, оба узловых ряда  $A$  и  $B$  могут быть описаны с помощью набора индексов  $[210]$ .

Следует отметить, что перенос узлового ряда трансляциями аналогичен переносу начала координат в один из узлов данного узлового ряда, ведь все точки бесконечной кристаллической решетки эквивалентны и поэтому любую из них можно выбрать начальной. Следуя данной логике, можно предложить иной способ определения индексов  $[pqr]$  узлового ряда. Для этого нужно выбрать в рассматриваемом узловом ряду две соседние точки, определить их координаты в текущей системе координат и найти разницу между ними. Так, например, узловой ряд  $A$  проходит через соседние узлы  $[[\bar{2}10]]$  и  $[[020]]$  (в кристаллохимии отрицательные значения принято записывать в виде числа с чертой над ним, т.е. запись  $\bar{2}$  эквивалентна записи  $-2$ ). Если переместить начало координат в узел  $[[\bar{2}10]]$ , то новыми координатами узла  $[[020]]$  станут  $[[210]]$ , а индексами узлового ряда –  $[210]$ . Операция переноса начала отсчета в узел равносильна вычитанию координат этого узла из координат остальных узлов. Поэтому вычитание  $[[\bar{2}10]]$  из  $[[020]]$  в итоге и дает индексы рассмотренного узлового ряда.

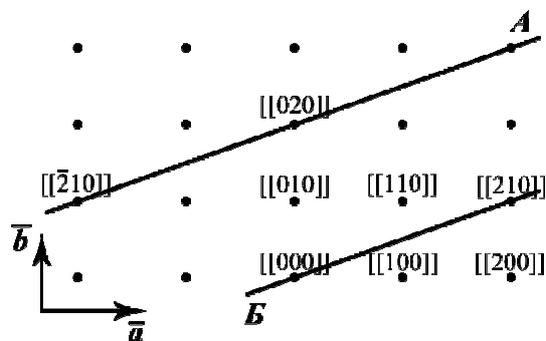


Рис. 3. Определение индексов  $[pqr]$  узлового ряда в кристаллической решетке.

## Миллеровские индексы плоскостей кристаллической решетки

При изучении кристаллов рентгенодифракционными методами одной из важных задач является обозначение семейств равноотстоящих друг от друга плоскостей, поскольку они вызывают дифракцию падающих на кристалл рентгеновских лучей. Для описания семейств плоскостей используются миллеровские индексы  $(hkl)$ , которые показывают, на сколько равных частей данное семейство плоскостей разбивает трансляции  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{c}$  соответственно. В качестве простейшего примера на рис. 4а приведено семейство плоскостей  $(100)$ . Следует обратить внимание, что данное семейство плоскостей перпендикулярно плоскости рисунка, поэтому проецируется на него в виде линий. Из рисунка 4а видно, что расстояние между плоскостями равно длине трансляции  $\mathbf{a}$ , поэтому значение индекса  $h$  равно 1, т.е. данное семейство «разбивает» трансляцию  $\mathbf{a}$  на одну часть. Данное семейство плоскостей параллельно трансляции  $\mathbf{b}$  и не пересекается с ней и не разбивает на отрезки, поэтому соответствующий индекс  $k$  равен 0. То же самое относится и к трансляции  $\mathbf{c}$ . Данный пример показывает, что миллеровские индексы задают ориентацию семейства плоскостей относительно системы координат кристалла. Помимо этого, индексы  $(hkl)$  задают и межплоскостное расстояние, что можно проиллюстрировать на примере семейства плоскостей с индексами  $(200)$ , изображенного на рис. 4б. Поскольку индексы  $k$  и  $l$  по-прежнему равны нулю, данное семейство плоскостей параллельно трансляциям  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{c}$ , а индекс  $h = 2$  показывает, что оно разбивает трансляцию  $\mathbf{a}$  на два равных отрезка. Таким образом, плоскости семейства  $(200)$  проходят в два раза чаще, а межплоскостное расстояние между ними в два раза меньше, чем в случае семейства плоскостей с индексами  $(100)$ .

Следует отметить, что миллеровские индексы всегда принимают целочисленные значения. Дробный миллеровский индекс означал бы, что межплоскостное расстояние в данном семействе плоскостей больше, чем длина трансляции, что нарушает трансляционную симметрию кристалла. Миллеровские индексы могут принимать как положительные, так и отрицательные значения. Для иллюстрации таких случаев рассмотрим семейство плоскостей, изображенное на рис. 4в. Как и в предыдущих двух примерах, семейство плоскостей перпендикулярно плоскости рисунка, поэтому проецируется на него в виде линий.

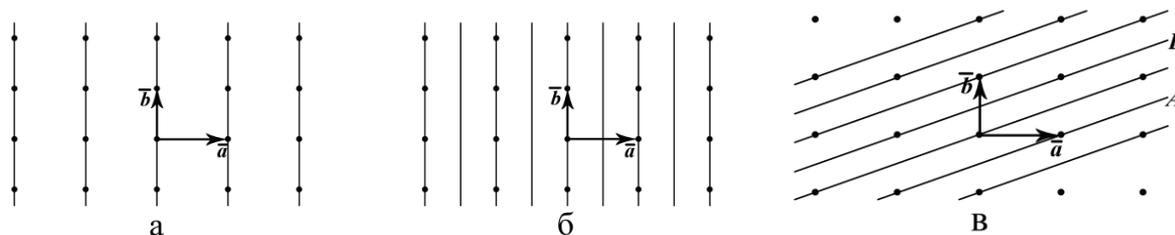


Рис. 4. Нахождение миллеровских индексов семейств плоскостей

Чтобы установить миллеровские индексы указанного семейства плоскостей, необходимо найти плоскость, ближайшую к началу координат, но не пересекающую его. Такой плоскостью на рис. 4в является плоскость  $A$ . Далее надо определить длины отрезков  $a'$ ,  $b'$  и  $c'$ , которые данная плоскость отсекает от трансляций  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{c}$ , а затем воспользоваться уравнениями  $h = a/a'$ ,  $k = b/b'$  и  $l = c/c'$ , где  $a$ ,  $b$  и  $c$  – это длины соответствующих трансляций. Из рис. 4в видно, что плоскость  $A$  пересекает вектор  $\mathbf{a}$  в его конце, т.е.  $a' = a$ . Подставляя полученное значение  $a'$  в первое уравнение, получаем, что индекс  $h = 1$ . Плоскость  $A$  не пересекает вектор  $\mathbf{b}$ , однако делит вектор  $\bar{\mathbf{b}}$  пополам. Это означает, что  $b' = -b/2$ , поэтому индекс  $k$  принимает отрицательное значение  $-2$ . С учетом того, что плоскость  $A$  параллельна трансляции  $\mathbf{c}$ , можно сказать, что отрезок  $c'$  имеет бесконечную длину, поскольку плоскость и трансляция не пересекаются. Вследствие этого индекс  $l$  равен результату деления длины трансляции  $c$  на бесконечность, то есть нулю. Поэтому указанному на рис. 4в семейству плоскостей отвечают индексы  $(1\bar{2}0)$ . Поскольку в каждом семействе плоскостей есть две плоскости, ближайšie к началу координат, рассмотрим также и вторую плоскость  $B$  (рис. 4в). При определении миллеровских индексов данного семейства плоскостей с помощью этой плоскости результатом будут индексы  $(\bar{1}20)$ . Как видно, эти индексы отличаются от полученных для плоскости  $A$  одновременной сменой знаков на противоположные. Поэтому для любых семейств плоскостей решетки справедливо тождество  $(hkl) \equiv (\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ .

Важной характеристикой любого семейства плоскостей является межплоскостное расстояние  $d_{hkl}$ , которое зависит от параметров элементарной ячейки и миллеровских индексов плоскостей. Например, в случае кристаллов ромбической сингонии такая зависимость описывается уравнением  $1/d_{hkl}^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$ , а для кристаллов кубической сингонии аналогичное уравнение имеет вид  $1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2$ .

## Решетки Бравэ

В конкретной кристаллической решетке выбор параллелепипеда повторяемости в общем случае неоднозначен. Например, двухмерную кристаллическую решетку (рис. 1) можно охарактеризовать любой парой неколлинеарных трансляций ( $\mathbf{t}_1$  и  $\mathbf{t}_2$ ;  $\mathbf{t}_3$  и  $\mathbf{t}_4$  и т.д.). Правила, позволяющие однозначно выбрать параллелепипед повторяемости, который следует считать элементарной ячейкой соответствующей кристаллической решетки, были сформулированы О. Бравэ в 1855 г. В соответствии с этими правилами симметрия элементарной ячейки должна совпадать с симметрией всей кристаллической решетки. При этом число равных ребер ячейки (т.е.  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) и прямых углов между ними (т.е.  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) должно быть максимальным, а объем элементарной ячейки (при выполнении вышеуказанных требований) – минимальным. Согласно этим правилам в семи сингониях существует всего 14 принципиально различных

типов элементарных ячеек, а значит, и 14 типов соответствующих им кристаллических решеток, которые получили название решеток Бравэ. Каждая из 14 решеток Бравэ в зависимости от ее типа обозначается определенной буквой, а именно:  $P$  – примитивная,  $I$  – объемноцентрированная,  $F$  – гранецентрированная,  $A$  ( $B$  или  $C$ ) – базоцентрированная. Распределение решеток Бравэ по сингониям дано в табл. 2 Приложения.

Наиболее представительным типом решеток Бравэ является примитивная, которая встречается в каждой из семи сингоний (рис. 5). Отметим, что в случае тригональной сингонии примитивная ячейка обозначается символом  $R$ , что связано с особой формой элементарной ячейки (ромбоэдр, рис. 5з) и альтернативным названием сингонии в зарубежной литературе (ромбоэдрическая). Буквенное обозначение базоцентрированных решеток Бравэ ( $A$ ,  $B$  или  $C$ ) зависит от того, какой именно вектор (соответственно  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  или  $\mathbf{c}$ ) соединяет пару параллельных центрированных граней. Так, на рис. 5в и 5д изображены  $C$  базоцентрированные моноклинная и ромбическая ячейки.

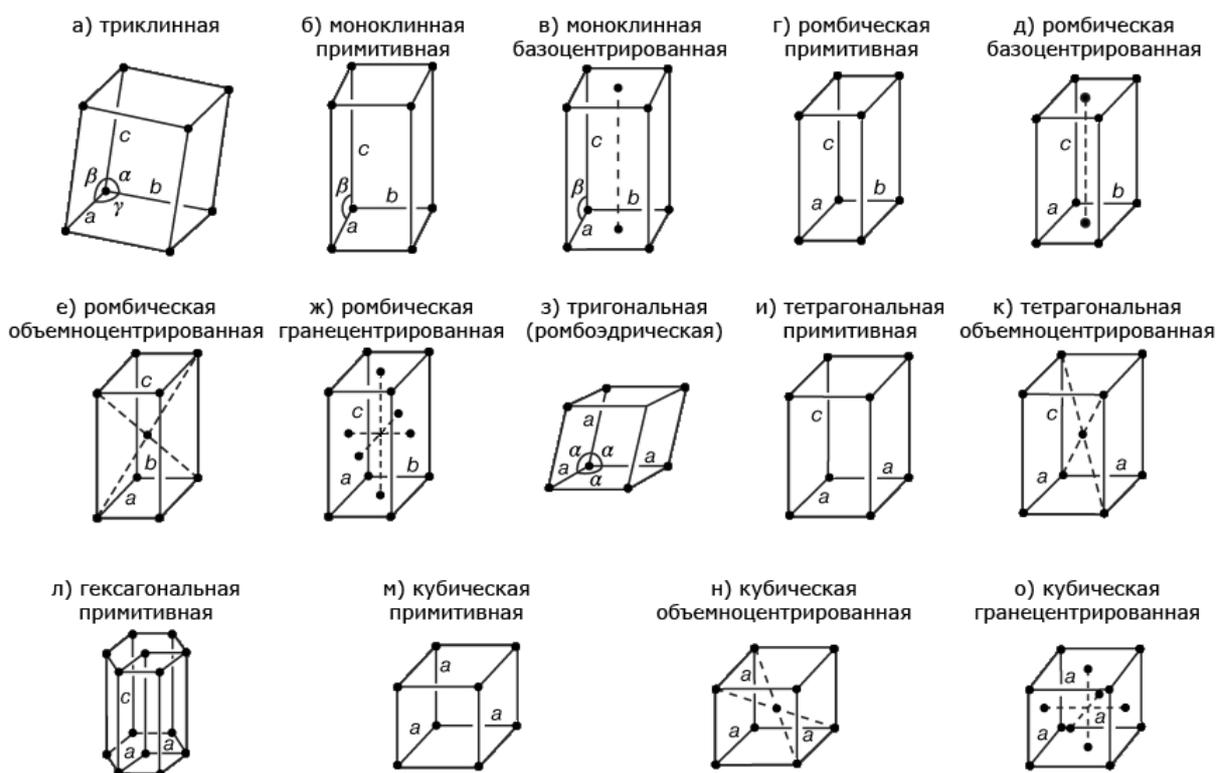


Рис. 5. 14 типов решеток Бравэ. Отмеченные для каждого типа решеток Бравэ параметры элементарных ячеек ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ) являются независимыми.

Отметим, что при фиксированной симметрии (сингонии) решетки Бравэ отличаются друг от друга по существу лишь набором единичных трансляций, образующих трансляционную подгруппу пространственной группы симметрии. Так, в самом простом случае примитивной ( $P$ ) решетки Бравэ идентичные точки связаны между собой только тремя единич-

ными трансляциями  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  или любой их комбинацией вида  $\mathbf{t}_{mnp} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$ , где  $m$ ,  $n$ ,  $p$  – любые целые числа. Все остальные типы решеток Бравэ можно рассматривать как усложненную примитивную. Например, в случае объемноцентрированной ( $I$ ) решетки к трансляциям  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  добавляется четвертая:  $1/2(\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})$ . В базоцентрированных решетках Бравэ также имеются по четыре единичных трансляции, при этом три из них ( $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ ) совпадают, а четвертая зависит от типа двух центрированных граней. Так, для  $A$ ,  $B$  и  $C$  базоцентрированных решеток четвертая трансляция имеет соответственно вид  $1/2(\mathbf{b} + \mathbf{c})$ ,  $1/2(\mathbf{a} + \mathbf{c})$  и  $1/2(\mathbf{a} + \mathbf{b})$ . Поэтому используемый буквенный символ ( $A$ ,  $B$  или  $C$ ) по существу указывает какая именно трансляция (соответственно  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  или  $\mathbf{c}$ ) соединяет друг с другом две центрированные грани ячейки. Наиболее сложная гранецентрированная ( $F$ ) решетка определяется шестью единичными трансляциями:  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  и одновременно тремя вышеуказанными полусуммами двух трансляций, каждая из которых обеспечивает центровку одной из трех пар параллельных граней.

Элементарные ячейки, отвечающие решеткам Бравэ разного типа, содержат строго определенное количество эквивалентных узлов. Это связано с тем, что узел, находящийся внутри элементарной ячейки, полностью принадлежит данной ячейке. Узел, находящийся на грани ячейки, принадлежит данной ячейке только на половину, т.к. данный узел также на  $1/2$  часть принадлежит второй элементарной ячейке, соприкасающейся с первой общей гранью. Узел, находящийся на ребре ячейки, принадлежит данной ячейке только на  $1/4$  часть, т.к. данный узел делят между собой четыре соседние ячейки, имеющие общее ребро. И, наконец, узел, находящийся в вершине ячейки, принадлежит данной ячейке только на  $1/8$  часть, т.к. такой узел делится между восемью соседними ячейками, имеющими общую вершину. Отсюда следует, что решетки Бравэ типа  $P$ ,  $A$  ( $B$  или  $C$ ),  $I$  и  $F$  содержат в одной элементарной ячейке соответственно по 1, 2, 2 и 4 эквивалентных узла.

### Элементы симметрии кристаллических структур

Существуют два уровня описания симметрии кристалла: макро- и микроскопический. В первом случае любой кристалл рассматривают как многогранник определенной формы и конечной протяженности, который по совокупности элементов симметрии принадлежит к одной из 32 возможных кристаллографических точечных групп симметрии. На микроскопическом уровне описания тот же кристалл рассматривают уже как бесконечный трехмерно-периодический объект, состоящий из бесчисленного множества одинаковых элементарных ячеек.

При рассмотрении симметрии бесчисленного множества трансляционно эквивалентных элементарных ячеек необходимо учесть, что трансляции пред-

ставляют собой дополнительные (по отношению к элементам симметрии точечных групп, например, зеркальным плоскостям) элементы симметрии. Взаимодействие трансляций с элементами симметрии точечной группы кристалла (или одной элементарной ячейки) порождает новые равнодействующие элементы симметрии. Результатом взаимодействия трансляций с уже известными элементами симметрии (поворотными и инверсионными осями) является возникновение двух новых типов элементов симметрии: плоскостей скользящего отражения и винтовых осей.

Различают шесть типов плоскостей скользящего отражения, которые обозначаются буквами  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $e$ ,  $n$ ,  $d$ . Любая плоскость скользящего отражения – это такая плоскость, которая, подобно зеркальной плоскости симметрии, отражает любую точку, а затем переносит ее **параллельно** самой себе на определенную долю трансляции. Для плоскостей типа  $a$ ,  $b$  и  $c$  перенос осуществляется соответственно на величину вектора  $\mathbf{a}/2$ ,  $\mathbf{b}/2$  и  $\mathbf{c}/2$ . В некоторых случаях встречаются наложения двух независимых плоскостей скользящего отражения, например,  $a$  и  $b$ . Хотя действие этих плоскостей можно рассматривать отдельно друг от друга, такое наложение принято обозначать одним символом  $e$ . Для плоскости типа  $n$  в зависимости от ее ориентации перенос осуществляется на величину  $1/2(\mathbf{a}+\mathbf{b})$ ,  $1/2(\mathbf{a}+\mathbf{c})$  или  $1/2(\mathbf{b}+\mathbf{c})$ , а для плоскости типа  $d$  перенос происходит на  $1/4(\mathbf{a}+\mathbf{b})$ ,  $1/4(\mathbf{a}+\mathbf{c})$  или  $1/4(\mathbf{b}+\mathbf{c})$ . Чтобы выяснить, какой тип переноса соответствует конкретной плоскости  $e$ ,  $n$  или  $d$ , необходимо знать ориентацию этой плоскости в системе координат. Например, если плоскость  $n$  проходит перпендикулярно вектору  $\mathbf{a}$  элементарной ячейки, то в этом случае перенос параллельно плоскости скользящего отражения на любую компоненту вектора  $\mathbf{a}$  будет невозможен (т.к. этот вектор является перпендикуляром к плоскости) и, следовательно, плоскость будет обладать переносом  $1/2(\mathbf{b}+\mathbf{c})$ .

Винтовые оси симметрии обозначаются символом  $N_n$ , где  $N$  – порядок оси симметрии ( $N = 2, 3, 4$  или  $6$ ), а  $n$  – подстрочный целочисленный индекс, удовлетворяющий условию  $0 < n < N$ . Винтовые оси симметрии, подобно простым поворотным или инверсионным осям, вначале поворачивают любую точку на элементарный угол, определяемый порядком  $N$  винтовой оси, а затем переносят эту точку на величину  $n \cdot \mathbf{t}/N$  параллельно этой оси ( $\mathbf{t}$  – величина наименьшей трансляции, проходящей вдоль оси). Отметим, что все элементы симметрии в выбранной системе координат по отношению к плоскости рисунка могут проходить параллельно, перпендикулярно или наклонно. Условные обозначения большинства элементов симметрии кристаллических структур в зависимости от ориентации приведены на рис. 1 Приложения.

В качестве примера использования этих обозначений на рис. 6 показано сравнительное действие плоскостей зеркального и скользящего отражения, проходящих перпендикулярно плоскости рисунка, на исходную точку  $A$ , имеющую координату  $z = 0$ , т.е. лежащую в плоскости рисунка. На рис. 6

точки, лежащие в плоскости рисунка, обозначены закрашенными кружками. В проекциях, использованных для рис. 6, при действии элементов симметрии  $m$ ,  $a$  и  $b$  все получаемые точки так же, как и исходная  $A$ , лежат в плоскости рисунка. Постулируем, что для каждого случая, указанного на рис. 6, начало координат находится в самой верхней точке плоскости  $m$ ,  $a$ ,  $c$ ,  $e$ ,  $n$  или  $d$ . В случае плоскости  $b$  начало координат располагается в самой левой точке указанной плоскости. При действии плоскостей  $c$ ,  $e$ ,  $n$  и  $d$  получаемые точки выходят из плоскости рисунка, т.е. имеют координату  $z \neq 0$ . На рис. 6 точки, не лежащие в плоскости рисунка, обозначены незакрашенными кружками. Так, при однократном действии элементов симметрии  $c$ ,  $e$ ,  $n$  и  $d$  на исходную точку  $A$  с координатами  $(x, y, 0)$  получаются точки  $A_1$  со следующими координатами:

$$c \rightarrow (x, \bar{y}, 1/2);$$

$$e \rightarrow (x+1/2, \bar{y}, 0) \text{ и } (x, \bar{y}, 1/2);$$

$$n \rightarrow (x+1/2, \bar{y}, 1/2);$$

$$d \rightarrow (x+1/4, \bar{y}, 1/4).$$

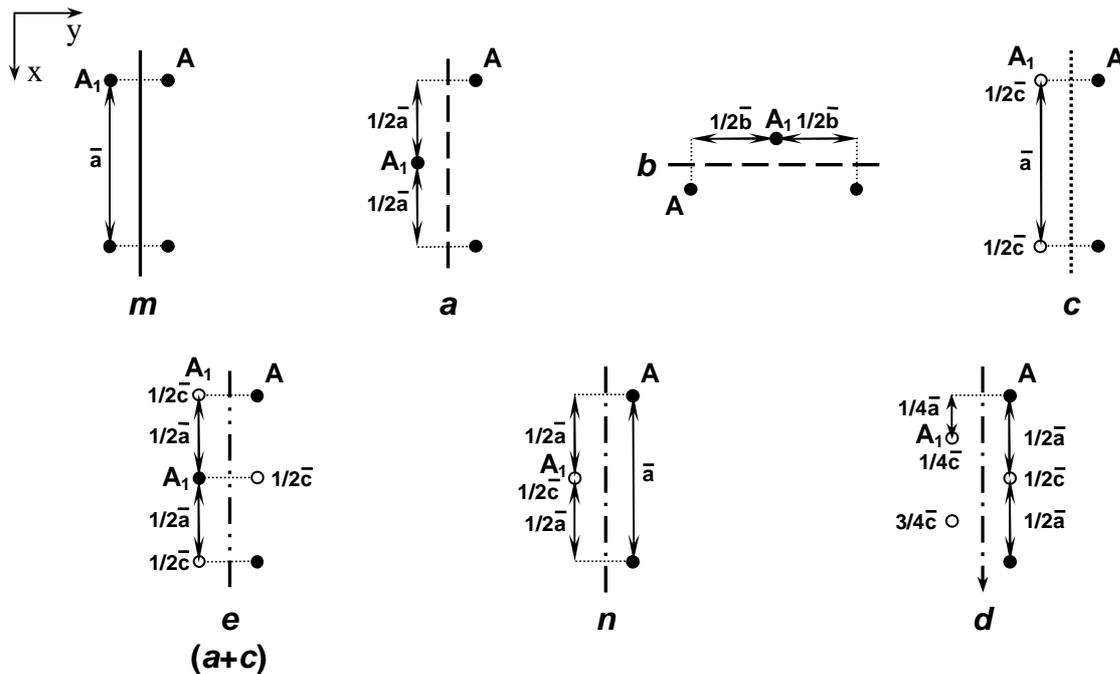


Рис. 6. Действие плоскостей зеркального и скользящего отражения

Аналогично, на рис. 7 изображено действие осей четвертого порядка (простой поворотной, инверсионной и винтовых), проходящих перпендикулярно плоскости рисунка, на исходную точку  $A$ , лежащую на высоте  $z$ , по отношению к плоскости рисунка, в левой верхней вершине квадрата, указанно пунктирной линией. Постулируем, что для каждого случая, указанного на рис. 7, начало координат находится точно в центре пунктирного квадрата. Все точки на рис. 7, имеющие такую же координату  $z$  как у исходной точки  $A$ , обозначены закрашенными кружками, а все точки с отличающейся координа-

той  $z$  – незакрашенными кружками. Как видно из рис. 7, при действии простой поворотной оси все получаемые точки лежат на одной и той же высоте  $z$  по отношению к плоскости рисунка, что и исходная точка. При действии инверсионной оси для половины точек за счет отражения в центре инверсии знак координаты  $z$  изменяется на противоположный. При действии винтовых осей каждая последовательно получающаяся точка поднимается вдоль оси  $z$  относительно исходной точки на определенный шаг ( $1/4$ ,  $1/2$  или  $3/4$  для осей  $4_1$ ,  $4_2$  или  $4_3$ , соответственно). Отметим, что целое число трансляций, на которое переносится точка относительно исходной, можно сократить (как и сделано на рис. 7). Таким образом, действие винтовых осей 4-го порядка можно сравнить с восхождением по винтовой лестнице с определенным расстоянием между ступеньками.

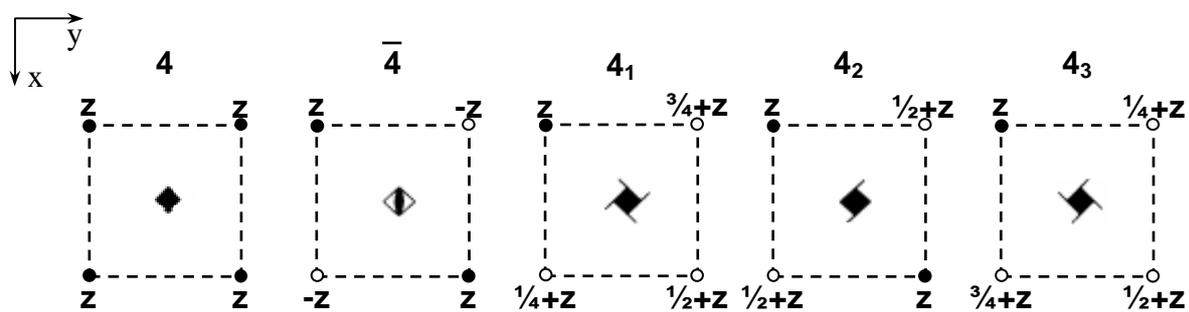


Рис. 7. Действие осей четвертого порядка

Таким образом, с учетом элементов симметрии, встречающихся только в кристаллографических точечных группах, в бесконечных кристаллических структурах возможны следующие элементы симметрии:

- I. Простые поворотные оси: 1, 2, 3, 4, 6.
- II. Инверсионные оси:  $\bar{1}$ ,  $\bar{2} \equiv m$ ,  $\bar{3}$ ,  $\bar{4}$ ,  $\bar{6}$ .
- III. Винтовые оси:  $2_1$ ,  $3_1$ ,  $3_2$ ,  $4_1$ ,  $4_2$ ,  $4_3$ ,  $6_1$ ,  $6_2$ ,  $6_3$ ,  $6_4$ ,  $6_5$ .
- IV. Плоскости скользящего отражения:  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $e$ ,  $n$ ,  $d$ .

### Пространственные группы симметрии

В связи с ограничениями, обусловленными действием теорем о взаимодействии элементов симметрии, указанные выше четыре типа элементов симметрии могут присутствовать в кристаллических структурах только в определенных сочетаниях. Подобно тому как разрешенные сочетания элементов симметрии I и II типа породили 32 **точечных группы симметрии** кристаллов, точно также разрешенные сочетания элементов симметрии всех четырех указанных типов порождают 230 **пространственных групп симметрии**. Строгий математический вывод всех пространственных групп симметрии впервые был осуществлен в 1890 г. академиком Е.С. Федоровым.

Каждой пространственной группе присвоен порядковый номер от 1 до 230 (табл. 1 Приложения) [1]. Кроме того, как и точечные группы симметрии, каж-

дая из 230 пространственных групп симметрии обозначается определенным международным символом (символом Германа-Могена). В этих символах на первом месте стоит заглавная латинская буква ( $P$ ,  $I$ ,  $F$ ,  $A$ ,  $B$  или  $C$ ), указывающая тип решетки Бравэ. Затем (в общем случае в трех позициях) указаны важнейшие элементы симметрии, проходящие вдоль определенных направлений, указанных в табл. 1 Приложения. Напомним, что косая черта в символе группы означает, что плоскость, стоящая справа от нее, перпендикулярна к оси, стоящей слева. Следует отметить также, что направление любой оси симметрии можно однозначно указать, если отметить координатную ось, параллельную этой оси. В то же время для любых плоскостей симметрии пространственная ориентация однозначно определяется только направлением перпендикуляра к соответствующей плоскости. Например, символы пространственных групп моноклинной сингонии  $P2$ ,  $Pm$  и  $P2/m$  означают, что во всех случаях имеется набор трансляций, отвечающих примитивной решетке Бравэ (т.е.  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{c}$ ). Затем, с учетом табл. 1 Приложения, можно утверждать, что в группе  $P2$  вдоль оси  $y$  системы координат проходит поворотная ось второго порядка; в группе  $Pm$  имеется зеркальная плоскость симметрии, перпендикуляр к которой совпадает с осью  $y$  (т.е. сама плоскость перпендикулярна оси  $y$ ); в группе  $P2/m$  вдоль оси  $y$  проходит поворотная ось второго порядка, а также перпендикуляр к зеркальной плоскости.

В качестве другого примера рассмотрим группы  $Pmc2_1$  и  $P4_2/nbc$ . Учитывая характерные элементы симметрии, обозначения которых указаны в символах, на основании табл. 2 Приложения (второй столбец) можно утверждать, что первая пространственная группа относится к ромбической сингонии, а вторая – к тетрагональной. На основании табл. 1 Приложения можно заключить, что в группе  $Pmc2_1$  с осью  $x$  декартовой системы координат совпадает перпендикуляр к зеркальной плоскости  $m$ , с осью  $y$  – перпендикуляр к плоскости скользящего отражения  $c$ , а с осью  $z$  – винтовая ось второго порядка. Аналогично, с учетом табл. 1 можно утверждать, что в пространственной группе  $P4_2/nbc$  вдоль оси  $z$  проходит винтовая ось  $4_2$  и перпендикуляр к плоскости  $n$ , с осью  $x$  совпадает перпендикуляр к плоскости скользящего отражения  $b$ , а перпендикуляр к плоскости  $c$  проходит в плоскости  $xy$  под углом  $45^\circ$  к оси  $x$  (или  $y$ ).

Международные символы всех 230 пространственных групп симметрии в **стандартной установке** приведены в табл. 3 Приложения. Под термином **установка кристалла** подразумеваются правила выбора координатных осей в кристаллах разных сингоний. Если координатные оси выбраны по общепринятым правилам (см. табл. 1 Приложения), то установка является стандартной. Международный союз кристаллографии (International Union of Crystallography) рекомендует использовать именно стандартные установки за исключением тех случаев, когда использование **нестандартной установки** оправдано объективными причинами. При использовании нестандартных установок меняется международный символ пространственной группы. Напри-

мер, символ пространственной группы  $Pnma$  в стандартной установке может меняться на символы  $Pnam$ ,  $Pm\bar{c}n$ ,  $Pc\bar{m}n$ ,  $Pb\bar{n}m$  или  $Pm\bar{n}b$  в нестандартных установках. Отметим, что все шесть перечисленных символов обозначают одну и ту же пространственную группу симметрии №62, поэтому в табл. 3 Приложения из перечисленных символов содержится только один, соответствующий стандартной установке –  $Pnma$ . При этом недопустимо простое переставление местами букв в символе пространственной группы симметрии, т.к. это может привести к другому сочетанию элементов симметрии и переходу в другую пространственную группу. Например, существует пространственная группа  $Pmna$  (№53), отличающаяся от рассмотренной выше группы  $Pnma$  и также имеющая шесть вариантов установок. Кроме того, в некоторых случаях удобно переходить от примитивной решетки  $P$  к базоцентрированной  $C$ , от объемно-центрированной  $I$  к гранецентрированной  $F$  и др. В таких случаях в обозначении пространственной группы меняется и первый символ, например,  $P4_2cm$  переходит в  $C4_2mc$ ,  $I4cm$  переходит в  $F4mc$  и др.

Отметим, что если в международных символах пространственных групп отбросить буквенное обозначение типа решеток Бравэ и одновременно все винтовые оси симметрии заменить простыми поворотными того же порядка, а все плоскости скользящего отражения – зеркальными плоскостями (например,  $P4_2/nbc$  преобразуется в  $4/m\bar{m}m$ ), то 230 пространственных групп превратятся в 32 точечные группы. Поэтому ориентация элементов симметрии, стоящих в международном символе пространственной группы за обозначением типа решетки Бравэ, полностью совпадает с ориентацией элементов симметрии соответствующей точечной группы (см. раздел «Обозначение точечных групп симметрии кристаллов» в [2, стр. 7]).

Альтернативным способом обозначения пространственных групп является использование символов Шенфлиса. Символ Шенфлиса пространственной группы образуется из символа соответствующей точечной группы с дополнительным верхним цифровым индексом (например,  $C_{6h}^2$  для группы №176), так как обычно одной точечной группе соответствует сразу несколько пространственных групп (максимум 28 пространственных групп для точечной группы  $D_{2h}$ ). При этом верхний индекс не дает никакой дополнительной информации об элементах симметрии группы, а просто связан с тем, в какой последовательности Шенфлис выводил 230 пространственных групп. Таким образом, символ Шенфлиса для пространственной группы ничего не говорит об ориентации элементов симметрии по отношению к осям ячейки и не дает информации о центрировке ячейки и трансляционной составляющей осей и плоскостей симметрии. Чтобы получить полную информацию о пространственной группе из символа Шенфлиса, надо воспользоваться таблицей, в которой сопоставлены символы Шенфлиса с международными символами Германа-Могена.

## Правильные системы точек

Совокупность точек, полученных из одной исходной при действии всех элементов симметрии пространственной группы, называется правильной системой точек. Если исходная точка занимает произвольное положение в пространстве, то ее позиция характеризуется тремя параметрами  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , и такая правильная система точек называется общей. Если исходная точка находится на зеркальной плоскости симметрии, простой поворотной или инверсионной оси, то правильная система точек является частной, поскольку в этом случае одна (для  $\bar{2} \equiv m$ ), две (для осей 2, 3, 4, 6,  $\bar{3}$ ,  $\bar{4}$ ,  $\bar{6}$ ) или все три ( $\bar{1}$  – центр инверсии) координаты имеют фиксированные значения в элементарной ячейке (например, для  $\bar{1}$  все три координаты могут быть равны 0).

Отметим также, что координаты точек выражаются в долях соответствующих трансляций элементарной ячейки. Так, в элементарной ячейке точка с координатами  $x$ ,  $y$ ,  $z$  располагается на расстоянии  $x \cdot \mathbf{a} + y \cdot \mathbf{b} + z \cdot \mathbf{c}$  от начала координат. Например, в элементарной ромбической ячейке с параметрами  $a = 6$ ,  $b = 8$ ,  $c = 10 \text{ \AA}$  точка с координатами (0.1; 0.2; 0.3) находится от начала координат вдоль осей  $x$ ,  $y$  и  $z$  соответственно на расстоянии 0.6, 1.6 и 3.0  $\text{\AA}$ . Таким образом, внутри базисной элементарной ячейки размещаются точки, координаты  $x$ ,  $y$  и  $z$  которых изменяются в пределах от 0 до 1. Если какая-то координата точки имеет отрицательное значение (например,  $x = -0.2$ ) или превышающее по величине 1 (например,  $x = 1.6$ ), то это означает, что точка находится в какой-то соседней ячейке. Чтобы для такой точки найти трансляционно эквивалентную в рассматриваемой базисной ячейке, следует к «аномальной» координате прибавить или отнять такое целое число трансляций, при котором соответствующая координата попадает в диапазон от 0 до 1. Например, координате  $x = -0.2$  трансляционно эквивалентна координата  $x = -0.2 + 1 = 0.8$ ; а  $x = 1.6$  соответственно  $x = 1.6 - 1 = 0.6$ .

Каждая правильная система точек характеризуется **кратностью**, т.е. числом точек данной системы, приходящихся на одну элементарную ячейку. В каждой из 230 пространственных групп симметрии имеется одна общая правильная система точек. В зависимости от симметрии кристалла кратность общей правильной системы точек может изменяться в пределах от 1 (пространственная группа  $P1$ ) до 192 (группа  $Fm\bar{3}m$  и др.). Кратность частных правильных систем точек всегда в целое число раз меньше кратности общей. Например, в пространственной группе  $I4mm$  существуют правильные системы точек  $2(a)$ ,  $4(b)$ ,  $8(c)$ ,  $8(d)$  и  $16(e)$ , причем последняя является общей, а остальные – частными. В приведенных символах (их называют символами Уайкоффа) цифры указывают кратность правильной системы точек, а буквенные обозначения введены для того, чтобы различать разные системы одинаковой кратности (в данном примере – две восьмикратные позиции).

Каждой правильной системе точек соответствует определенная симметрия позиций (сайт-симметрия), занимаемых точками. В структурах кристал-

лов встречается лишь 32 разных типа сайт-симметрии, которые совпадают с симметрией 32 кристаллографических точечных групп. Сайт-симметрия правильной системы точек зависит от совокупности закрытых элементов симметрии, проходящих через одну точку. Например, в пространственной группе  $I4mm$  правильным системам точек  $2(a)$ ,  $4(b)$ ,  $8(c)$ ,  $8(d)$  и  $16(e)$  отвечает соответственно сайт-симметрия  $4mm$  ( $C_{4v}$ ),  $2mm$  ( $C_{2v}$ ),  $m$  ( $C_s$ ),  $m$  ( $C_s$ ),  $1$  ( $C_1$ ). Заметим, что в круглых скобках указано обозначение соответствующей точечной группы по Шенфлису.

Данные о координатах правильных систем точек, их кратностях и сайт-симметрии приведены в различных справочниках по кристаллохимии и кристаллографии [1]. В качестве примера в таблицах 4, 5 Приложения указаны данные по правильным системам точек некоторых пространственных групп.

В заключение подчеркнем, что в кристаллохимии правильные системы точек имеют исключительно важное значение, поскольку их координаты определяют закон, в соответствии с которым материальные частицы (атомы или ионы) располагаются друг по отношению к другу внутри одной элементарной ячейки кристалла данной симметрии. При этом необходимо и достаточно знать координаты одного базисного атома, так как положение остальных кристаллографически эквивалентных ему атомов будет определяться координатами правильной системы точек соответствующей пространственной группы симметрии. Например, в элементарной ячейке какого-то соединения, относящегося к пространственной группе  $P2_1/c$ , имеется атом  $A$  с координатами  $0.1; 0.2; 0.3$ . Находим в справочнике координаты правильной системы точек этой группы (табл. 4 Приложения):  $x \ y \ z; \bar{x} \ \bar{y} \ \bar{z}; \bar{x}, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z; \ x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$  и подставим указанные значения координат атома  $A$ . В итоге получим, что в одной элементарной ячейке обязательно размещаются четыре атома  $A$  с координатами соответственно  $(0.1; 0.2; 0.3)$ ,  $(0.9; 0.8, 0.7)$ ,  $(0.9; 0.7; 0.2)$  и  $(0.1; 0.3; 0.8)$ , причем любой из них может быть выбран в качестве базисного.

Кратность правильных систем точек, занятых атомами определенного сорта, определяет стехиометрический состав соединений. Например, если известно, что в элементарной ячейке атомы  $A$  занимают позиции четырехкратной правильной системы точек, а атомы  $B$  – восьмикратной, то это означает, что в одной ячейке содержится 4 атома  $A$  и 8 атомов  $B$ . Следовательно, «содержимое» одной ячейки можно отразить формулой  $A_4B_8$  и считать, что число формульных единиц ( $Z$ ) состава  $A_4B_8$  в элементарной ячейке равно 1. Если состав этого же соединения требуется описать простейшей формулой  $AB_2$ , то при этом составе  $Z = 4$ . На практике состав кристаллов обычно принято отражать с помощью простейших химических формул, т.е.  $AB_2$ , а не  $A_4B_8$  или  $A_8B_{16}$ . При этом, чтобы не потерять информацию о «содержимом» одной элементарной ячейки при упрощении формулы, в качестве обязательной кристаллографической характеристики указывается значение  $Z$ .

Еще одним часто применяемым для описания кристаллических структур параметром является  $Z'$  – число формульных единиц в независимой части ячейки. Независимая (асимметричная) часть элементарной ячейки – это такая ее часть, из

которой вся ячейка может быть получена действием операций симметрии пространственной группы. Значение параметра  $Z'$  рассчитывается по формуле  $Z' = Z / k$ , где  $k$  – кратность общей правильной системы точек в кристалле.

Например, если для кристаллов  $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$   $Z = 8$ , то это означает, что в одной элементарной ячейке этого вещества размещается соответственно 8 атомов урана, 8 атомов серы, 68 атомов кислорода и 40 атомов водорода. Чтобы охарактеризовать кристаллическую структуру этого вещества, необходимо знать координаты всех 124 атомов в элементарной ячейке. Если установлено, что кристаллы указанного гидрата сульфата уранила относятся к пространственной группе  $P2_1/c$ , в которой кратность общей правильной системы точек равна 4 (табл. 4), то это означает, что значение  $Z'$  для данного кристалла равно 2 (8/4). В этом случае для описания структуры кристаллов  $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  необходимо установить координаты не менее 31 (124:4) базисного атома, в том числе двух атомов урана и двух атомов серы (8:4), семнадцати атомов кислорода (68:4) и десяти атомов водорода (40:4). Число независимых базисных атомов в данном примере может оказаться больше 31 при условии, что некоторые атомы занимают не общую четырехкратную, а частные двух- или однократные правильные системы точек. Так, например, вышеупомянутые 8 атомов урана теоретически могут располагаться по позициям одной четырехкратной и двух двукратных правильных систем точек или же четырех двукратных.

Рассмотрим смысл значений  $Z'$  на примере молекулярного кристалла состава  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$ . Если  $Z' = 1$ , независимая часть ячейки содержит одну молекулу и необходимо определить координаты 36 атомов. Если  $Z' = 2$ , независимая часть ячейки содержит две молекулы и необходимо определить координаты 72 атомов. Такие две молекулы являются **кристаллографически независимыми**, т.е. они не связаны друг с другом элементами симметрии и, следовательно, могут иметь разную геометрию. Если же  $Z' = 0.5$ , то независимая часть ячейки содержит только половину молекулы, а это в свою очередь подразумевает, что молекула имеет элемент симметрии, присутствующий среди элементов симметрии кристалла. Например, молекула может содержать зеркальную плоскость симметрии, при этом одна ее половина является зеркальным отражением второй половины. В таком случае необходимо определить координаты только 18 атомов.

Подводя итоги, отметим, что для получения полной информации о кристаллической структуре конкретного вещества необходимо знать:

- 1) химический состав кристалла;
- 2) параметры элементарной ячейки кристалла;
- 3) число формульных единиц ( $Z$ ) вещества в ячейке;
- 4) пространственную группу симметрии кристалла;
- 5) координаты всех базисных атомов в ячейке.

Определение всех неизвестных характеристик кристаллических веществ, указанных в пунктах 2–5, а при необходимости и в пункте 1, проводится с помощью рентгеноструктурного анализа, основные этапы которого прекрасно изложены в книге М.А. Порай-Кошица [3].

### **Базы данных кристаллографической информации**

Совершенствование монокристалльных дифрактометров, компьютерной техники и программ, позволяющих определять структуру веществ, в конце XX века привело к значительному увеличению скорости накопления кристаллоструктурных данных. Наглядной иллюстрацией произошедшего в это время скачка может служить график на рис. 8, показывающий количество новых установленных структур органических соединений в зависимости от года публикации. С увеличением объема кристаллографических данных увеличивалась, в частности, вероятность повторного изучения одного и того соединения, а также возникла необходимость нахождения эффективного способа хранения накопленной информации о строении кристаллов. Логичным способом решения данных проблем было создание компьютерных баз кристаллоструктурных данных.

#### **Cambridge Structural Database (CSD)**

Самой большой базой кристаллографических данных является Кембриджский банк структурных данных (КБСД или CSD), основанный в 1965 г., содержащий сведения об органических и элементоорганических соединениях [4].

В настоящее время в качестве стандарта в CSD используется формат передачи кристаллоструктурных данных в виде CIF (Crystallographic Information File). Файл CIF для какого-либо кристалла содержит информацию о качестве эксперимента по определению структуры (в частности, R-фактор, число отражений и т.д.), а также фундаментальные характеристики вещества, требующиеся для кристаллохимического анализа особенностей его строения (симметрия, параметры элементарной ячейки, координаты атомов).

На данный момент CSD содержит более 800 тысяч записей, каждая из которых соответствует уникальному CIF. Поскольку записи могут относиться к одному и тому же соединению, структурное исследование которого проведено разными авторами или при разных условиях (повышенное давление или температура), а также к разным полиморфным модификациям одного и того же соединения, то структурно охарактеризованных соединений несколько меньше. Чтобы все вновь определенные структуры соединений, содержащие хотя бы один «органический» атом углерода (это единственное требование для добавления структуры соединения в базу), попадали в CSD, редакции большинства научных журналов ввели обязательное требование депонирования CIF в CSD перед публикацией статьи, описывающей синтез и строение данного соединения. Каждой записи в CSD соответствует

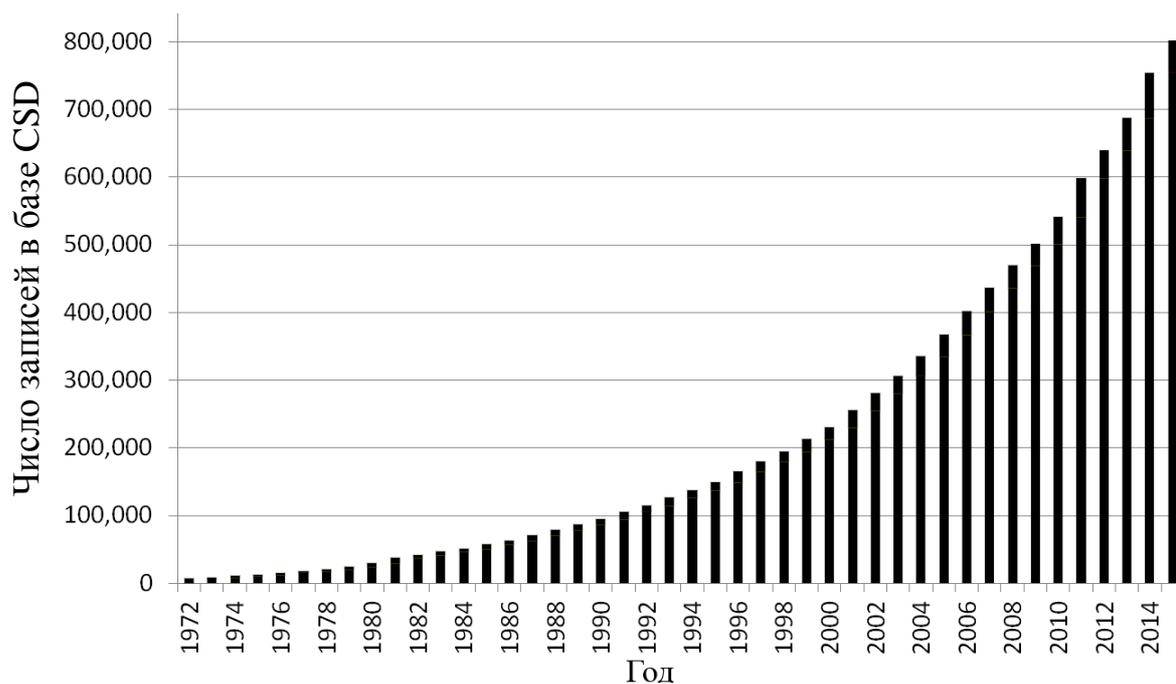


Рис. 8. Динамика роста числа записей в базе CSD [4]

уникальный шестибуквенный код (например, код ХОМВОЛ соответствует структуре тригидрата парацетамола), который может быть дополнен двумя цифрами в случае, если в базу вносятся более точные данные о структуре кристаллов, которые уже имеются в базе, либо данные о полиморфной модификации данного соединения.

Хотя полный доступ к базе возможен только по подписке, все хранящиеся в ней записи доступны для загрузки на сайте Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), занимающейся техническим сопровождением и развитием базы (<https://summary.ccdc.cam.ac.uk/structure-summary-form>). Чтобы получить CIF какого-либо соединения, необходимо знать номер, присвоенный соединению при первичном внесении в базу, или код соединения в базе. Возможна также загрузка всех структур, опубликованных вместе с какой-либо научной статьей с использованием DOI (уникальный идентификационный номер) статьи.

### **Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)**

Практически одновременно с созданием CCDC был создан ее аналог для неорганических соединений. Данная база получила название Неорганическая база структурных данных, а ее развитием в настоящее время занимается немецкий институт FIZ Karlsruhe. ICSD содержит все имеющиеся на данный момент структурные данные о неорганических соединениях, а наиболее ранней записью в ней является структура NaCl, определенная в 1913 г. отцом и сыном Брэггами. Так же, как и в CSD, депонирование структурных данных в ICSD происходит в формате CIF. Следует отметить, что содержащиеся в базе CIF доступны только для подписчиков. Каждому соединению в ICSD присваивается уникальный цифровой номер. Например, соединению с кодом 1

отвечает формула  $(\text{Te}_4\text{O})(\text{Cr}_2\text{O}_{10})$ , структура которого была опубликована в 1976 г. На данный момент в базе имеется около 200 тысяч записей.

**Protein Data Bank (PDB).** Целью создания базы PDB является сбор и хранение всей имеющейся информации о строении биополимеров. В связи с тем, что определение структуры кристаллов биополимеров требует значительно больших затрат вычислительных мощностей по сравнению с кристаллами небольших молекул, активное развитие данной базы началось около 1980 г. Наряду с форматом CIF для депонирования файлов применяется также разработанный специально для макромолекул формат PDB. Как и в остальных случаях, каждая запись в базе PDB имеет уникальный код, например, структуре гемоглобина отвечает код 4HHB. Следует отметить, что наряду с результатами рентгеноструктурного анализа, в PDB содержатся сведения о строении биополимеров, полученные методами ядерного магнитного резонанса и электронной микроскопии. На данный момент PDB включает в себя около 120 тысяч записей и постоянно дополняется новыми структурами, доступными для загрузки на сайте <http://www.wwpdb.org/>.

Существует также ряд более узкоспециализированных и менее объемных баз, таких, как, например, Metals and Alloys Crystal Structures Database (CRYSTMET), цель которой состоит в сборе структурных данных о металлах и сплавах, и Database of Zeolite Structures, специализирующейся на структурах цеолитов и цеолитоподобных пористых материалов. Следует также отметить базу Crystallography Open Database (COD), основной особенностью которой являются свободное депонирование и доступ к хранящейся в ней информации о структурах кристаллов неорганических и органических (за исключением биополимеров) соединений. Информация базы COD доступна для загрузки на сайте <http://www.crystallography.net/>.

## Кристаллохимический анализ структур соединений

Несмотря на развитие кристаллохимических методов анализа и применение все большего количества числовых характеристик взамен визуального анализа структур соединений, последний все еще имеет важное значение, особенно в учебных целях. Существует множество программ для осуществления визуального структурного анализа, однако большинство из них имеют схожий интерфейс и набор функций. Одним из наиболее распространенных бесплатных приложений данного типа является программа Mercury, поддержку которой осуществляет CCDC [5]. Программа доступна для загрузки на сайте CCDC (<http://www.ccdc.cam.ac.uk/support-and-resources/downloads/>).

Для установки программы Mercury необходимо загрузить с сайта установочный файл, название которого может меняться в зависимости от версии и

операционной системы пользователя, а затем установить программу. Сразу после установки программа доступна для работы. В качестве примера простого кристаллохимического анализа рассмотрим анализ структуры оксида натрия  $\text{Na}_2\text{O}$ . Для этого следует выполнить следующие действия (инструкция также доступна на сайте <http://chemgos.ru/>).

1) Прежде всего необходимо получить кристаллографическую информацию для кристаллов  $\text{Na}_2\text{O}$ . В качестве источника этой информации можно использовать Crystallography Open Database. Для этого необходимо зайти на сайт базы <http://www.crystallography.net/> и выбрать функцию Search (Поиск) в меню сайта. Данный раздел сайта позволяет проводить поиск по многим параметрам, включая элементный состав, параметры элементарной ячейки, выходные данные статьи и т.д. В случае, когда код интересующей структуры в базе известен, проще всего осуществлять поиск с помощью поля Search by COD ID (поиск по идентификационному номеру в базе COD). После ввода кода 1010876 в данное поле и поиска, система выдаст единственную запись, соответствующую кристаллу  $\text{Na}_2\text{O}$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ , параметр  $a = 5.56 \text{ \AA}$ ), а также предоставит возможность загрузить CIF (гиперссылка CIF в колонке Links), который необходимо загрузить для продолжения работы.

2) Откройте CIF с помощью программы Mercury. Для этого следует нажать File – Open..., зайти в директорию, в которую сохранен CIF, и выбрать его. После этого на экране появится визуальное представление содержащейся в CIF информации. Стоит отметить, что возможно несколько вариантов представления структуры, переключаться между которыми можно в меню Display – Styles. В зависимости от целей пользователя могут применяться разные модели, однако чаще используется шаро-стержневая модель (Ball and Stick), которую необходимо выбрать в списке Styles. Для того чтобы отобразить названия атомов, выберите функцию Show Labels for в меню Picking Mode. Для вращения представленного на экране фрагмента структуры необходимо нажать левую кнопку мыши в поле рисунка и двигать мышь в нужном направлении.

3) На первом этапе кристаллохимического анализа обычно определяют координационные числа и вид координационных полиэдров атомов структуры, а также ее размерность. Еще одной важной характеристикой являются длины связей между атомами структуры и углы между связями. В структуре  $\text{Na}_2\text{O}$  имеется по одному кристаллографически уникальному сорту атомов Na и O, которые обозначены на рисунке как Na1 и O1. Вращая структуру, найдите атомы Na1 и O1, связанные с наибольшим числом атомов O и Na соответственно и определите их координационные числа (КЧ) и вид координационных полиэдров (КП). При этом должен получиться следующий результат:  $\text{КЧ}(\text{Na1}) = 4$ , КП – тетраэдр;  $\text{КЧ}(\text{O1}) = 8$ , КП – куб.

4) Для определения длин связей в Mercury щелкните правой кнопкой мыши в пустом поле рисунка и выберите Measure – Measure distances (Измерить – Измерить расстояния). После этого можно определить межатомные расстояния, выбирая пары атомов. Используя этот инструмент, убедитесь, что

в данной структуре все связи Na1–O1 в составе одного КП имеют длину, равную 2.403 Å, а кратчайшему расстоянию между атомами Na отвечает значение 2.775 Å. Для того, чтобы убрать значения длин связей с рисунка, необходимо в меню Measure выбрать пункт Clear Measurements (убрать измеренные характеристики). Измерение углов с участием любых трех атомов структуры можно провести, выбрав в меню Measure пункт Measure Angles (измерение углов). После этого выделение любой последовательности трех атомов будет приводить к появлению на экране соответствующего им угла. В качестве примера можно убедиться в том, что угол O–Na–O в составе КП натрия равен 109.47°, выбрав последовательно атомы O1, Na1 и O1 в составе одного КП.

5) Чтобы увидеть границы элементарной ячейки, а также больший фрагмент структуры, необходимо выбрать функцию Packing (упаковка) в разделе Display Options, расположенном внизу экрана. Появившийся при выборе этой функции фрагмент структуры позволяет однозначно отнести ее к трехмерным, поскольку из любого выбранного атома возможно «перемещение» по химическим связям к любому другому атому структуры во все трех направлениях.

На этом первичный кристаллохимический анализ заканчивается, и дальнейшие изыскания зависят от цели исследователя и особенностей структуры. Часто структуры новых соединений сравнивают с известными структурными данными, чтобы отнести их к изученным ранее структурным типам и сделать выводы о влиянии состава на строение соединений. В качестве примера следует самостоятельно рассмотреть по представленному выше алгоритму структуру CaF<sub>2</sub> (COD ID 9009005) и найти взаимосвязь со строением кристаллов Na<sub>2</sub>O. Также следует отметить, что CCDC предлагает самостоятельный обучающий курс работы в Mercury, доступный в меню Help – Tutorials, посвященный анализу кристаллов органических соединений.

## Библиографический список

1. International Tables for Crystallography (2006). Volume A, Space-group symmetry.
2. Серезкин В.Н., Пушкин Д.В., Серезкина Л.Б. Точечные группы симметрии: учебное пособие. Самара: Изд-во «Самарский университет», 2007. – 52 с.
3. Порай-Кошиц М.А. Основы структурного анализа химических соединений. М.: Высшая школа, 1989. –180 с.
4. Groom C.R., Allen F.H. // *Angewandte Chemie International Edition*. 2014. V. 53 (3). P. 662–671.
5. Macrae C.F., Bruno I.J., Chisholm J.A., Edgington P.R., McCabe P., Pidcock E., Rodriguez-Monge L., Taylor R., van de Streek J., Wood P. A. Mercury CSD 2.0 – new features for the visualization and investigation of crystal structures. // *J. Appl. Cryst.*, 2008. V. 41. P. 466–470.

## Вопросы для самоконтроля

1. Элементарная ячейка с параметрами  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  характеризует кристаллы, относящиеся к ..?.. сингонии.

а) триклинной      б) моноклинной      в) ромбической      г) тригональной  
д) тетрагональной      е) гексагональной      ж) кубической.

2. Элементарная ячейка с параметрами  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$  характеризует кристаллы, относящиеся к ..?.. сингонии.

(варианты ответов смотри в вопросе № 1)

3. Элементарная ячейка с параметрами  $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  характеризует кристаллы, относящиеся к ..?.. сингонии.

(варианты ответов смотри в вопросе № 1)

4. Гранецентрированная решетка Бравэ обозначается символом

а)  $P$       б)  $I$       в)  $F$       г)  $A$       д)  $B$       е)  $C$

5. Объемноцентрированная решетка Бравэ обозначается символом

(варианты ответов смотри в вопросе № 4)

6. Базоцентрированная решетка Бравэ, в которой центрированы грани, проходящие через единичные трансляции  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{c}$ , обозначается символом

(варианты ответов смотри в вопросе № 4).

7. Из указанных пространственных групп симметрии к ромбической сингонии относятся:

а)  $P4_2$       б)  $P222_1$       в)  $P4_3$       г)  $Pcsp$       д)  $P432$

8. Из указанных пространственных групп к тетрагональной сингонии относятся:

а)  $P4_2$       б)  $C2/m$       в)  $P42_1c$       г)  $P432$       д)  $Ccce$

9. Из указанных пространственных групп к тетрагональной сингонии относятся:

а)  $Ia3$       б)  $P3c$       в)  $F43c$       г)  $R3c$       д)  $Pm\bar{3}m$

10. Из указанных пространственных групп к моноклинной сингонии относятся:

а)  $Cmce$       б)  $P4$       в)  $P23$       г)  $P2$       д)  $C2/c$

11. Из указанных пространственных групп к кубической сингонии относятся:

а)  $P432$       б)  $R32$       в)  $P4_3$       г)  $Ia3d$       д)  $P3_221$

12. Плоскость скользящего отражения  $a$ , проходящая через начало координат ромбической элементарной ячейки перпендикулярно трансляции  $\mathbf{c}$ , преобразует точку с координатами  $xuz$  в точку с координатами:

а)  $\frac{1}{2}x, y, \bar{z}$ ;      б)  $\frac{1}{2}+x, y, z$ ;      в)  $\frac{1}{2}+x, y, \bar{z}$ ;      г)  $\frac{1}{2}-x, y, z$ ;      д)  $\frac{1}{2}+x, y, z$

13. Плоскость скользящего отражения  $n$ , проходящая через начало координат ромбической элементарной ячейки перпендикулярно трансляции  $\mathbf{c}$ , преобразует точку с координатами  $xuz$  в точку с координатами:

а)  $\frac{1}{2}+x, \bar{y}, \frac{1}{2}+z$       б)  $\bar{x}, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z$       в)  $x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z$

г)  $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \bar{z}$       д)  $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, z$

14. Какая плоскость скользящего отражения, проходящая через начало координат ромбической элементарной ячейки перпендикулярно трансляции  $\mathbf{b}$ , преобразует точку с координатами  $xuz$  в точку с координатами  $x, \bar{y}, 1/2+z$ ?

- а)  $a$       б)  $c$       в)  $b$       г)  $n$       д)  $d$

15. Какая плоскость скользящего отражения, проходящая через начало координат ромбической элементарной ячейки перпендикулярно трансляции  $\mathbf{b}$ , преобразует точку с координатами  $xuz$  в точку с координатами  $1/2+x, \bar{y}, z$ ?

(варианты ответов смотри в вопросе № 14)

16. Какая плоскость скользящего отражения, проходящая через начало координат ромбической элементарной ячейки перпендикулярно трансляции  $\mathbf{b}$ , преобразует точку с координатами  $xuz$  в точку с координатами  $1/2+x, \bar{y}, 1/2+z$ ?

(варианты ответов смотри в вопросе № 14)

17. Какая плоскость скользящего отражения, проходящая через начало координат ромбической элементарной ячейки перпендикулярно трансляции  $\mathbf{b}$ , преобразует точку с координатами  $xuz$  в точку с координатами  $1/4+x, \bar{y}, 1/4+z$ ?

(варианты ответов смотри в вопросе № 14).

18. Какое утверждение ошибочно?

а) Трансляция – это вектор, при переносе на который кристаллическая структура совмещается сама с собой.

б) Существует лишь 14 принципиально различных типов кристаллических решеток, называемых решетками Бравэ.

в) В каждой пространственной группе симметрии существует одна общая правильная система точек.

г) Плоскость скользящего отражения  $b$  зеркально отражает любую точку и затем переносит ее параллельно плоскости на вектор  $1/2(\mathbf{a} + \mathbf{c})$ .

д) Наличие в элементарной ячейке кристалла, относящегося к пространственной группе  $P\bar{1}$ , атома с координатами (0.1; 0.2; 0.3) обязательно влечет за собой наличие второго атома с координатами (0.9; 0.8; 0.7).

19. Какое утверждение ошибочно?

а) В примитивной решетке Бравэ кристаллографически эквивалентные точки связаны друг с другом тремя единичными трансляциями  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ .

б) Символ  $3_1$  обозначает винтовую ось третьего порядка, которая поворачивает каждую точку на угол  $120^\circ$ , после чего переносит ее параллельно оси симметрии на  $1/3$  кратчайшей трансляции.

в) Плоскость скользящего отражения  $c$  зеркально отражает любую точку и затем переносит ее параллельно этой плоскости на вектор  $1/2(\mathbf{a} + \mathbf{b})$ .

г) Пространственная группа  $P6_3$  относится к гексагональной сингонии.

д) Наличие в элементарной ячейке кристалла, относящегося к пространственной группе  $P2$ , атома с координатами (0.1; 0.2; 0.3) обязательно влечет за собой наличие второго атома с координатами (0.9; 0.2; 0.7).

20. Какое утверждение ошибочно?

а) Примитивная решетка Бравэ обозначается символом  $P$ .

б) Все кристаллы принадлежат к одной из 32 возможных пространственных групп симметрии.

в) Совокупность точек, полученных из одной исходной при действии всех элементов симметрии пространственной группы, называется правильной системой точек.

г) Плоскость скользящего отражения  $a$  зеркально отражает любую точку и затем переносит ее параллельно этой плоскости на вектор  $\mathbf{a}/2$ .

д) Пространственная группа  $Ia\bar{3}$  относится к тригональной сингонии.

**21.** Наличие в элементарной кубической ячейки симметрии  $Fm\bar{3}m$  атома меди с координатами (0, 0, 0) означает (табл. 5), что общее число кристаллографически эквивалентных атомов меди в ячейке равно:

а) 1    б) 2    в) 3    г) 4    д) 6    е) 8

**22.** Наличие в элементарной кубической ячейки симметрии  $Fm\bar{3}m$  атома фтора с координатами (1/4, 1/4, 1/4) означает (табл. 5), что общее число кристаллографически эквивалентных атомов фтора в ячейке равно:

(варианты ответов смотри в вопросе № 21).

**23.** Наличие в элементарной кубической ячейке симметрии  $Im\bar{3}m$  атома церия с координатами (0, 0, 0) означает (табл. 5), что общее число кристаллографически эквивалентных атомов церия в ячейке равно:

(варианты ответов смотри в вопросе № 21).

**24.** Наличие в элементарной ромбической ячейке симметрии  $Pcc2$  атома  $X$  с координатами (0.1; 0.2; 0.3) означает (табл. 4), что в этой ячейке содержатся также кристаллографически эквивалентные атомы  $X$  с координатами (указать ошибочные ответы):

а) 0.1; 0.3; 0.8                      б) 0.1; 0.8; 0.8                      в) 0.9; 0.8; 0.3  
г) 0.9; 0.8; 0.8                      д) 0.9; 0.2; 0.8                      е) 0.1; 0.3; 0.3

**25.** Наличие в элементарной ромбической ячейке симметрии  $Pna2_1$  атома  $X$  с координатами (0.1; 0.2; 0.3) означает (табл. 4), что в этой ячейке содержатся также кристаллографически эквивалентные атомы  $X$  с координатами (указать ошибочные ответы):

а) 0.9; 0.8; 0.8                      б) 0.9; 0.3; 0.3                      в) 0.4; 0.8; 0.7  
г) 0.4; 0.7; 0.8                      д) 0.6; 0.3; 0.3                      е) 0.6; 0.8; 0.8

**26.** Если в структуре кристалла атомы  $A$ ,  $B$  и  $C$  занимают позиции соответственно четырех-, восьми- и шестнадцатикратной правильной системы точек, то соединение имеет состав ..?.. при  $Z = ..?..$ :

а)  $A_4B_8C_{16}$  и 4                      б)  $A_2B_4C_8$  и 4                      в)  $AB_2C_4$  и 4  
г)  $A_2B_4C_8$  и 1                      д)  $AB_2C_4$  и 1

**27.** Если в структуре кристалла атомы  $A$  занимают позиции двухкратной правильной системы точек, а атомы  $B$  шестикратной, то соединение имеет состав ..?.. при  $Z = ..?..$ :

а)  $AB_3$  и 1    б)  $A_2B_6$  и 2    в)  $A_2B_6$  и 8    г)  $AB_3$  и 2    д)  $AB_3$  и 6

**28.** Какое утверждение ошибочно?

Учитывая, что кристаллы пиразола  $C_3H_4N_2$  относятся к пространственной группе  $Pna2_1$ ,  $Z = 8$ , можно утверждать, что:

- а) кристаллы относятся к ромбической сингонии;
- б) винтовая ось второго порядка проходит вдоль оси  $x$ ;
- в) в элементарной ячейке содержится два атома азота;
- г) атомы углерода размещаются по позиции общей четырехкратной правильной системы точек  $4(a)$ ;
- д) в ячейке должно существовать шесть кристаллографических сортов базисных атомов углерода.

**29.** Какое утверждение ошибочно?

Учитывая, что кристаллы  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  относятся к пространственной группе  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ , можно утверждать, что:

- а) кристаллы относятся к моноклинной сингонии;
- б) винтовая ось второго порядка проходит вдоль оси  $y$ ;
- в) плоскость скользящего отражения  $c$  проходит вдоль оси  $y$ ;
- г) в элементарной ячейке содержится 24 атома кислорода;
- д) атомы урана размещаются по позициям двух общих правильных систем точек  $4(e)$ .

**30.** Какое утверждение ошибочно?

Учитывая, что кристаллы состава  $A_2BX_4$  относятся к пространственной группе  $Pnma$ ,  $Z = 4$ , можно утверждать, что:

- а) кристаллы относятся к ромбической сингонии;
- б) перпендикуляр к плоскости скользящего отражения  $n$  совпадает с осью  $y$ ;
- в) в элементарной ячейке содержится 4 атома  $X$ ;
- г) атомы  $A$  могут располагаться по общей правильной системе точек  $8(d)$ ;
- д) атомы  $B$  должны размещаться по одной из частных правильных систем точек  $4(a)$ ,  $4(b)$  или  $4(c)$ .

**31.** Базоцентрированная решетка Бравэ, в которой атомы, находящиеся в центре граней, повторяются через трансляцию  $\mathbf{a}$ , обозначается символом:

- а)  $A$     б)  $B$     в)  $C$     г)  $I$     д)  $F$

**32.** В ромбической ячейке с параметрами  $a=4\text{Å}$ ,  $b=9\text{Å}$ ,  $c=12\text{Å}$  есть семейство плоскостей, которое отсекает на осях  $x$ ,  $y$  и  $z$  отрезки, равные 2, 3 и 4 Å соответственно. Какие индексы Миллера отвечают этим плоскостям?

- а) (200)    б) (234)    в) (233)    г) (323)    д) (322)

**33.** В ромбической ячейке имеется семейство плоскостей (312), они отсекают по осям элементарной ячейки отрезки, равные 2, 5 и 6 Å (по  $x$ ,  $y$  и  $z$  соответственно). Определить параметры элементарной ячейки.

- а)  $a=2\text{Å}$ ,  $b=5\text{Å}$ ,  $c=6\text{Å}$     б)  $a=3\text{Å}$ ,  $b=5\text{Å}$ ,  $c=2\text{Å}$     в)  $a=6\text{Å}$ ,  $b=5\text{Å}$ ,  $c=12\text{Å}$
- г)  $a=0.6\text{Å}$ ,  $b=5\text{Å}$ ,  $c=3\text{Å}$     д)  $a=1.5\text{Å}$ ,  $b=0.2\text{Å}$ ,  $c=0.3\text{Å}$

**34.** В ромбической ячейке с параметрами  $a=5\text{Å}$ ,  $b=6\text{Å}$ ,  $c=10\text{Å}$  есть семейство плоскостей параллельных плоскости  $xz$ . Какие индексы Миллера отвечают данному семейству плоскостей, если расстояние между двумя соседними плоскостями равно 6 Å?

- а) (100)    б) (010)    в) (001)    г) (200)    д) (020)

35. Вычислить межплоскостное расстояние  $d$  для семейства плоскостей (200) в кубической ячейке с  $a=12 \text{ \AA}$ .

- а)  $d=12 \text{ \AA}$  б)  $d=24 \text{ \AA}$  в)  $d=2 \text{ \AA}$  г)  $d=6 \text{ \AA}$  д)  $d=10 \text{ \AA}$

36. Межплоскостное расстояние  $d$  для семейства плоскостей (111) в кубической ячейке равно  $12.12 \text{ \AA}$ . Вычислить параметры элементарной ячейки.

- а)  $a=7 \text{ \AA}$  б)  $a=8 \text{ \AA}$  в)  $a=10 \text{ \AA}$  г)  $a=12 \text{ \AA}$  д)  $a=49 \text{ \AA}$

37.  $\alpha$ -Fe кристаллизуется в ОЦК решетке, атомный радиус Fe равен  $1.26 \text{ \AA}$ . Вычислить параметры элементарной ячейки.

- а)  $a=2.9 \text{ \AA}$  б)  $a=2.52 \text{ \AA}$  в)  $a=1.26 \text{ \AA}$  г)  $a=3.78 \text{ \AA}$  д)  $a=10 \text{ \AA}$

38. Как не может проходить плоскость скользящего отражения  $a$ ?

- а) перпендикулярно оси  $x$  б) перпендикулярно оси  $y$   
в) перпендикулярно оси  $z$  г) параллельно оси  $x$

39. Атомы  $A$  находятся в вершинах кубической ячейки, атомы  $B$  – в ее центре. Каков простейший состав вещества?

- а)  $A_8B$  б)  $AB_8$  в)  $AB$  г)  $A_2B$  д)  $A_4B$

40. Медь кристаллизуется в ГЦК решетке. Чему равно КЧ атомов меди?

- а) 6 б) 8 в) 10 г) 12 д) 14

41. Чему равно КЧ атомов железа в структуре с ОЦК решеткой?

- а) 6 б) 8 в) 10 г) 12 д) 14

42. В плотнейшей шаровой упаковке на один атом (шар) приходится...

- а) 1 октаэдрическая и 1 тетраэдрическая пустоты б) 2 октаэдрические и 1 тетраэдрическая пустоты в) 2 октаэдрические и 2 тетраэдрические пустоты г) 1 октаэдрическая и 2 тетраэдрические пустоты

43. К открытым элементам симметрии относятся...

- а)  $m$  б) 2 в)  $2_1$  г)  $\bar{1}$  д)  $n$

44. Какие сингонии характеризуются бесконечным множеством единичных направлений?

- а) триклинная б) моноклинная в) ромбическая г) тригональная  
д) тетрагональная е) гексагональная ж) кубическая

45. Чему равно КЧ атома в плотнейшей шаровой упаковке?

- а) 6 б) 8 в) 10 г) 12 д) 14

46. Каких плотнейших шаровых упаковок существует только по одной?

- а) 3-слойная б) 4-слойная в) 5-слойная г) 6-слойная  
д) 7-слойная е) 8-слойная

47. Найти среди упаковок идентичные.

- а)  $B(ABCAB)A$  б)  $A(CACBA)C$  в)  $C(BCABC)B$   
г)  $A(CBAVA)C$  д)  $B(CABACB)C$

48. Сколько различных плотнейших шаровых упаковок представлено ниже:

- 1)  $C(ABAVAC)A$ , 2)  $B(ABCACB)A$ , 3)  $C(ABACBC)A$ ,  
4)  $B(ABAVCB)A$ , 5)  $A(CBACBA)C$

- а) 1 б) 2 в) 3 г) 4 д) 5

49. Сколько атомов в одной элементарной ячейке ОЦК решетки?

- а) 1      б) 2      в) 3      г) 4      д) 8      е) 9
- 50.** Сколько атомов в одной элементарной ячейки ГЦК решетки?  
а) 1      б) 2      в) 3      г) 4      д) 8      е) 9
- 51.** Инверсионная ось второго порядка это...  
а)  $\bar{1}$       б)  $m$       в) 2      г)  $2_1$       д)  $d$
- 52.** Инверсионная ось первого порядка это...  
а)  $\bar{1}$       б)  $m$       в) 2      г)  $2_1$       д)  $d$
- 53.** Плотнейшая шаровая упаковка образована атомами  $X$ , атомы  $A$  и  $B$  занимают четверть тетраэдрических и половину октаэдрических пустот соответственно. Какова формула соединения?  
а)  $A_2BX$       б)  $AB_2X$       в)  $ABX_2$       г)  $A_2B_2X$       д)  $A_4B_2X$
- 54.** Атомы кислорода образуют плотнейшую упаковку, в которой атомы кремния занимают восьмую часть тетраэдрических пустот, а атомы магния – половину октаэдрических. Определить формулу соединения.  
а)  $MgSiO_3$       б)  $Mg_2SiO_4$       в)  $Mg_3SiO_5$       г)  $Mg_2Si_2O_6$       д)  $Mg_4SiO_6$
- 55.** К какой сингонии относится структура, имеющая среди элементов симметрии поворотную ось шестого порядка?  
а) триклинная      б) моноклинная      в) ромбическая      г) тригональная  
д) тетрагональная      е) гексагональная      ж) кубическая
- 56.** К какой сингонии относится структура, имеющая среди элементов симметрии три поворотные оси второго порядка и четыре поворотные оси третьего порядка?  
а) триклинная      б) моноклинная      в) ромбическая      г) тригональная  
д) тетрагональная      е) гексагональная      ж) кубическая
- 57.** Нитрат щелочного металла кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами:  $a=5.42$ ,  $b=9.17$ ,  $c=6.45$  Å,  $Z=4$  и плотностью  $2.109$  г/см<sup>3</sup>. Определить формулу нитрата.  
а)  $LiNO_3$       б)  $NaNO_3$       в)  $KNO_3$       г)  $RbNO_3$       д)  $CsNO_3$
- 58.** Кристаллогидрат сульфата цинка  $ZnSO_4 \cdot xH_2O$  имеет ромбическую решетку с параметрами:  $a=11.77$ ,  $b=12.05$ ,  $c=6.82$  Å,  $Z=4$  и плотностью  $1.978$  г/см<sup>3</sup>. Сколько молекул воды в формуле кристаллогидрата?  
а) 1      б) 2      в) 3      г) 5      д) 7
- 59.** Каким пространственным группам симметрии соответствует точечная группа  $mm2$ ?  
а)  $Iba2$       б)  $Pmn2_1$       в)  $Abm2$       г)  $Fmmm$       д)  $C2/m$
- 60.** Алмаз имеет гранцентрированную кубическую структуру  $a=3.57$  Å с четырьмя дополнительными атомами внутри элементарной ячейки. Определить плотность алмаза.  
а)  $3.5$  г/см<sup>3</sup>      б)  $1.75$  г/см<sup>3</sup>      в)  $0.88$  г/см<sup>3</sup>      г)  $7$  г/см<sup>3</sup>      д)  $2.625$  г/см<sup>3</sup>
- 61.** Вольфрам кристаллизуется в ОЦК решетке и имеет плотность  $19.25$  г/см<sup>3</sup>. Вычислить параметры элементарной ячейки вольфрама.  
а)  $a=4.03$  Å      б)  $a=3.2$  Å      в)  $a=2.5$  Å      г)  $a=3.78$  Å      д)  $a=10$  Å

## ОТВЕТЫ

1в	2б	3д	4в	5б	6д	7г,г
8а,в	9б,г	10г,д	11а,г	12в	13г	14б
15а	16г	17д	18г	19в	20б,д	21г
22е	23а	24а,г,е	25б,в,е	26в	27г	28б,в
29в,д	30б,в	31а	32в	33в	34б	35г
36а	37а	38а	39в	40г	41б	42г
43в,д	44а,б	45г	46а,б,в	47а,б,в,г	48в	49б
50г	51б	52а	53в	54б	55е	56ж
57в	58д	59а,б,в	60а	61б		

ПРИЛОЖЕНИЕ

Вертикальные поворотные и инверсионные оси	Горизонтальные поворотные и инверсионные оси
 2  3  6 <sub>4</sub>	  2
 2 <sub>1</sub>  3 <sub>1</sub>  6 <sub>1</sub>	  2 <sub>1</sub>
 4  3 <sub>2</sub>  6 <sub>5</sub>	  4
 4 <sub>2</sub>  6  $\bar{4}$	  4 <sub>2</sub>
 4 <sub>1</sub>  6 <sub>3</sub>  $\bar{6}$	  4 <sub>3</sub>
 4 <sub>3</sub>  6 <sub>2</sub>  $\bar{1}$	  $\bar{4}$

Горизонтальные плоскости	Вертикальные плоскости
m 	 m
a, b, c  	 a, b
e 	 c
n 	 e
d 	 n
	 d

Рис. 1. Условные обозначения элементов симметрии кристаллических структур

Таблица 1

**Оси координат, вдоль которых ориентированы элементы симметрии,  
указанные в международном символе пространственной группы**

Сингония	Выбор координатных осей*	Позиция в символе группы		
		Первая	Вторая	Третья
Триклинная	произвольный	нет	нет	нет
Моноклинная	$y \parallel 2$ или $\bar{2}$ , $x, z \perp 2$ или $\bar{2}$	$y$	нет	нет
Ромбическая	$x, y, z \parallel 2$ или $\bar{2}$	$x$	$y$	$z$
Тригональная	$x, y, z$ под одним углом к 3 или $\bar{3}$	$z$	$x$	**60°
Тетрагональная	$z \parallel 4$ или $\bar{4}$ , $x \perp y \perp 4$ или $\bar{4}$	$z$	$x$	**45°
Гексагональная	$z \parallel 6$ или $\bar{6}$ , $x, y \perp 6$ или $\bar{6}$	$z$	$x$	**30°
Кубическая	$x, y, z \parallel 4, \bar{4}$ или 2	$z$	Телесная диагональ куба	**45°

\* Знаки  $\parallel$  и  $\perp$  указывают соответственно параллельную и перпендикулярную ориентацию

\*\* Направление в плоскости  $xu$  декартовой системы координат, проходящее к оси  $x$  под углом: 60°, 45°, 30°.

Таблица 2

## Элементарные ячейки и типы решеток Бравэ

Сингония	Характерные элементы симметрии	Метрика элементарной ячейки	Независимые параметры решетки	Типы решеток	Номер рис. *
Триклинная	нет	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	$a, b, c$ $\alpha, \beta, \gamma$	$P$	а
Моноклинная	одна ось 2 или $\bar{2}$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$a, b, c$ $\beta$	$P, C (A)$	б, в
Ромбическая	три взаимно перпендикулярных оси 2 или $\bar{2}$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a, b, c$	$P, C (A, B), I, F$	г, д, е, ж
Тригональная	одна ось 3 или $\bar{3}$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$a$ $\alpha$	$P (R)$	з
Тетрагональная	одна ось 4 или $\bar{4}$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a, c$	$P, I$	и, к
Гексагональная	одна ось 6 или $\bar{6}$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$a, c$	$P$	л
Кубическая	четыре оси 3	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a$	$P, I, F$	м, н, о

\* Буквенный индекс решетки Бравэ соответствующего типа, изображенного на рис. 5.

## Международные символы пространственных групп

Сингония	Номера и символы пространственных групп					
Триклинная	1. $P1$	2. $P\bar{1}$				
Моноклинная (13 групп)	3. $P2$	4. $P2_1$	5. $C2$	6. $Pm$	7. $Pc$	
	8. $Cm$	9. $Cc$	10. $P2/m$	11. $P2_1/m$	12. $C2/m$	
	13. $P2/c$	14. $P2_1/c$	15. $C2/c$			
Ромбическая (59 групп)	16. $P222$	17. $P222_1$	18. $P2_12_12$	19. $P2_12_12_1$	20. $C222_1$	
	21. $C222$	22. $F222$	23. $I222$	24. $I2_12_12_1$	25. $Pmm2$	
	26. $Pmc2_1$	27. $Pcc2$	28. $Pma2$	29. $Pca2_1$	30. $Pnc2$	
	31. $Pmn2_1$	32. $Pba2$	33. $Pna2_1$	34. $Pnn2$	35. $Cmm2$	
	36. $Cmc2_1$	37. $Ccc2$	38. $Amm2$	39. $Aem2$	40. $Ama2$	
	41. $Aea2$	42. $Fmm2$	43. $Fdd2$	44. $Imm2$	45. $Iba2$	
	46. $Ima2$	47. $Pmmm$	48. $Pnnn$	49. $Pccm$	50. $Pban$	
	51. $Pmma$	52. $Pnna$	53. $Pmna$	54. $Pcca$	55. $Pbam$	
	56. $Pccn$	57. $Pbcm$	58. $Pnnm$	59. $Pmmn$	60. $Pbcn$	
	61. $Pbca$	62. $Pnma$	63. $Cmcm$	64. $Cmce$	65. $Cmmm$	
	66. $Cccm$	67. $Cmme$	68. $Ccce$	69. $Fmmm$	70. $Fddd$	
	71. $Immm$	72. $Ibam$	73. $Ibca$	74. $Imma$		
	Тетрагональная (68 групп)	75. $P4$	76. $P4_1$	77. $P4_2$	78. $P4_3$	79. $I4$
		80. $I4_1$	81. $P\bar{4}$	82. $I\bar{4}$	83. $P4/m$	84. $P4_2/m$
85. $P4/n$		86. $P4_2/n$	87. $I4/m$	88. $I4_1/a$	89. $P422$	
90. $P4_212$		91. $P4_122$	92. $P4_12_12$	93. $P4_222$	94. $P4_22_12$	
95. $P4_322$		96. $P4_32_12$	97. $I422$	98. $I4_122$	99. $P4mm$	
100. $P4bm$		101. $P4_2cm$	102. $P4_2nm$	103. $P4cc$	104. $P4nc$	
105. $P4_2mc$		106. $P4_2bc$	107. $I4mm$	108. $I4cm$	109. $I4_1md$	
110. $I4_1cd$		111. $P\bar{4}2m$	112. $P\bar{4}2c$	113. $P\bar{4}2_1m$	114. $P\bar{4}2_1c$	
115. $P\bar{4}m2$		116. $P\bar{4}c2$	117. $P\bar{4}b2$	118. $P\bar{4}n2$	119. $I\bar{4}m2$	
120. $I\bar{4}c2$		121. $I\bar{4}2m$	122. $I\bar{4}2d$	123. $P4/mmm$	124. $P4/mcc$	
125. $P4/nbm$		126. $P4/nnc$	127. $P4/mbm$	128. $P4/mnc$	129. $P4/nmm$	
130. $P4/ncc$		131. $P4_2/mmc$	132. $P4_2/mcm$	133. $P4_2/nbc$	134. $P4_2/nnm$	
135. $P4_2/mbc$		136. $P4_2/mnm$	137. $P4_2/nmc$	138. $P4_2/ncm$	139. $I4/mmm$	
140. $I4/mcm$		141. $I4_1/amd$	142. $I4_1/acd$			
Тригональная (25 групп)		143. $P3$	144. $P3_1$	145. $P3_2$	146. $R3$	147. $P\bar{3}$
		148. $R\bar{3}$	149. $P312$	150. $P321$	151. $P3_112$	152. $P3_121$
		153. $P3_212$	154. $P3_221$	155. $R32$	156. $P3m1$	157. $P31m$
		158. $P3c1$	159. $P31c$	160. $R3m$	161. $R3c$	162. $P\bar{3}1m$
		163. $P\bar{3}1c$	164. $P\bar{3}m1$	165. $P\bar{3}c1$	166. $R\bar{3}m$	167. $R\bar{3}c$

Сингония	Символы пространственных групп				
Гексагональная (27 групп)	168. $P6$	169. $P6_1$	170. $P6_5$	171. $P6_2$	172. $P6_4$
	173. $P6_3$	174. $P\bar{6}$	175. $P6/m$	176. $P6_3/m$	177. $P622$
	178. $P6_122$	179. $P6_522$	180. $P6_222$	181. $P6_422$	182. $P6_322$
	183. $P6mm$	184. $P6cc$	185. $P6_3cm$	186. $P6_3mc$	187. $P\bar{6}m2$
	188. $P\bar{6}c2$	189. $P\bar{6}2m$	190. $P\bar{6}2c$	191. $P6/mmm$	192. $P6/mcc$
	193. $P6_3/mcm$	194. $P6_3/mmc$			
Кубическая (36 групп)	195. $P23$	196. $F23$	197. $I23$	198. $P2_13$	199. $I2_13$
	200. $Pm\bar{3}$	201. $Pn\bar{3}$	202. $Fm\bar{3}$	203. $Fd\bar{3}$	204. $Im\bar{3}$
	205. $Pa\bar{3}$	206. $Ia\bar{3}$	207. $P432$	208. $P4_232$	209. $F432$
	210. $F4_132$	211. $I432$	212. $P4_332$	213. $P4_132$	214. $I4_132$
	215. $P\bar{4}3m$	216. $F\bar{4}3m$	217. $I\bar{4}3m$	218. $P\bar{4}3n$	219. $F\bar{4}3c$
	220. $I\bar{4}3d$	221. $Pm\bar{3}m$	222. $Pn\bar{3}n$	223. $Pm\bar{3}n$	224. $Pn\bar{3}m$
	225. $Fm\bar{3}m$	226. $Fm\bar{3}c$	227. $Fd\bar{3}m$	228. $Fd\bar{3}c$	229. $Im\bar{3}m$
	230. $Ia\bar{3}d$				

**Общие правильные системы точек некоторых  
пространственных групп**

Пространственная группа	Координаты точек *
$P1$	$1(a): x,y,z$
$P\bar{1}$	$2(i): x,y,z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$
$P2$	$2(e): x,y,z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$
$P2_1$	$2(a): x,y,z; \bar{x}, \frac{1}{2}y, \bar{z}$
$P2_1/c$	$4(e): x,y,z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \bar{x}, \frac{1}{2}y, \frac{1}{2}z; x, \frac{1}{2}y, \frac{1}{2}z$
$C2$	$4(c): x,y,z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \frac{1}{2}x, \frac{1}{2}y, z; \frac{1}{2}x, \frac{1}{2}y, \bar{z}$
$Pmm2$	$4(i): x,y,z; \bar{x}, \bar{y}, z; \bar{x}, y, z; x, \bar{y}, z$
$Pcc2$	$4(e): x,y,z; \bar{x}, \bar{y}, z; \bar{x}, y, \frac{1}{2}z; x, \bar{y}, \frac{1}{2}z;$
$Pma2$	$4(d): x,y,z; \bar{x}, \bar{y}, z; \frac{1}{2}x, y, z; \frac{1}{2}x, \bar{y}, z$
$Pnc2$	$4(c): x,y,z; \bar{x}, \bar{y}, z; \bar{x}, \frac{1}{2}y, \frac{1}{2}z; x, \frac{1}{2}y, \frac{1}{2}z$
$Pnn2$	$4(c): x,y,z; \bar{x}, \bar{y}, z; \frac{1}{2}x, \frac{1}{2}y, \frac{1}{2}z; \frac{1}{2}x, \frac{1}{2}y, \frac{1}{2}z$
$Pba2$	$4(c): x,y,z; \bar{x}, \bar{y}, z; \frac{1}{2}x, \frac{1}{2}y, z; \frac{1}{2}x, \frac{1}{2}y, z$
$Pmc2_1$	$4(c): x,y,z; \bar{x}, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}z; x, \bar{y}, \frac{1}{2}z$
$Pmn2_1$	$4(b): x,y,z; \bar{x}, y, z; \frac{1}{2}x, \bar{y}, \frac{1}{2}z; \frac{1}{2}x, \bar{y}, \frac{1}{2}z$
$Pca2_1$	$4(a): x,y,z; \bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}z; \frac{1}{2}x, y, \frac{1}{2}z; \frac{1}{2}x, \bar{y}, z$
$Pna2_1$	$4(a): x,y,z; \bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}z; \frac{1}{2}x, \frac{1}{2}y, \frac{1}{2}z; \frac{1}{2}x, \frac{1}{2}y, z$
$Pban$	$8(m): x,y,z; \bar{x}, \bar{y}, z; \frac{1}{2}x, \frac{1}{2}y, \bar{z}; \frac{1}{2}x, \frac{1}{2}y, \bar{z};$ $x, \bar{y}, \bar{z}; \bar{x}, y, \bar{z}; \frac{1}{2}x, \frac{1}{2}y, z; \frac{1}{2}x, \frac{1}{2}y, z$
$Pnma$	$8(d): x,y,z; \frac{1}{2}x, \frac{1}{2}y, \frac{1}{2}z; \bar{x}, \frac{1}{2}y, \bar{z}; \frac{1}{2}x, \bar{y}, \frac{1}{2}z;$ $\frac{1}{2}x, \frac{1}{2}y, \frac{1}{2}z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; x, \frac{1}{2}y, z; \frac{1}{2}x, y, \frac{1}{2}z$
$P4$	$4(d): x,y,z; \bar{x}, \bar{y}, z; y, \bar{x}, z; \bar{y}, x, z$
$P4_1$	$4(a): x,y,z; \bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}z; \bar{y}, x, \frac{1}{4}z; y, \bar{x}, \frac{3}{4}z$
$P4_2$	$4(d): x,y,z; \bar{x}, \bar{y}, z; \bar{y}, x, \frac{1}{2}z; y, \bar{x}, \frac{1}{2}z$

\* Записи вида  $(x,y,z; \dots; y, \bar{x}, z; \dots)$  для правильных систем точек групп  $P4$ ,  $P4_1$  или  $P4_2$  указывают, что для третьей или четвертой точки координата  $y$  имеет значение, которое численно равно величине  $\bar{x}$  или  $x$ , установленной для первой точки.

**Кратности и координаты некоторых частных правильных систем точек ряда пространственных групп \***

Пространственная группа	Координаты точек			
<i>Pm</i> $\bar{3}m$ (№ 221)	1(a): 0, 0, 0			
	1(b): 1/2, 1/2, 1/2			
	3(c): 0, 1/2, 1/2	1/2, 0, 1/2	1/2, 1/2, 0	
	3(d): 1/2, 0, 0	0, 1/2, 0	0, 0, 1/2	
	6(e): x, 0, 0	$\bar{x}$ , 0, 0	0, x, 0	
	0, $\bar{x}$ , 0	0, 0, x	0, 0, $\bar{x}$	
	6(f): x, 1/2, 1/2	$\bar{x}$ , 1/2, 1/2	1/2, x, 1/2	
	1/2, $\bar{x}$ , 1/2	1/2, 1/2, x	1/2, 1/2, $\bar{x}$	
	8(g): x, x, x	$\bar{x}$ , $\bar{x}$ , x	$\bar{x}$ , x, $\bar{x}$	x, $\bar{x}$ , $\bar{x}$
	x, x, $\bar{x}$	$\bar{x}$ , $\bar{x}$ , $\bar{x}$	x, $\bar{x}$ , x	$\bar{x}$ , x, x
...				
48(n): x, y, z ...				
<i>Im</i> $\bar{3}m$ (№ 229)	2(a): 0, 0, 0	1/2, 1/2, 1/2		
	6(b): 0, 1/2, 1/2	1/2, 0, 1/2	1/2, 1/2, 0	
	1/2, 0, 0	0, 1/2, 0	0, 0, 1/2	
	8(c): 1/4, 1/4, 1/4	3/4, 3/4, 1/4	3/4, 1/4, 3/4	1/4, 3/4, 3/4
	3/4, 3/4, 3/4	1/4, 1/4, 3/4	1/4, 3/4, 1/4	3/4, 1/4, 1/4
	...			
96(l): x, y, z ...				
<i>Fm</i> $\bar{3}m$ (№ 225)	4(a): 0, 0, 0	0, 1/2, 1/2	1/2, 0, 1/2	1/2, 1/2, 0
	4(b): 1/2, 1/2, 1/2	1/2, 0, 0	0, 1/2, 0	0, 0, 1/2
	8(c): 1/4, 1/4, 1/4	3/4, 3/4, 3/4	1/4, 3/4, 3/4	3/4, 1/4, 1/4
	3/4, 1/4, 3/4	1/4, 3/4, 1/4	3/4, 3/4, 1/4	1/4, 1/4, 3/4
	...			
192(l): x, y, z ...				

\* Записи вида (x, 0, 0; 0, x, 0; 0, 0, x; ...) или (x, x, x; ...) соответственно для правильных систем точек 6(e) или 8(g) группы *Pm* $\bar{3}m$  указывают, что координаты y или z точки имеют такое же численное значение, как и уже указанная координата x для первой точки.

Учебное издание

**Сережкин** Виктор Николаевич,  
**Пушкин** Денис Валериевич, **Шилова** Мария Юрьевна и др.

## **ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ**

*Учебное пособие*

Публикуется в авторской редакции  
Оформление выходных данных *Т.И. Кузнецовой*  
Подготовка оригинала-макета *Н.П. Бариновой*

Подписано в печать 29.12.2016.  
Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная. Печать офсетная  
Печ. л. 2,5. Тираж 100 экз. Заказ № . Арт. - 13/2016.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени академика С.П. КОРОЛЕВА»  
(Самарский университет)  
443086, САМАРА, МОСКОВСКОЕ ШОССЕ, 34

---

Изд-во Самарского университета,  
443086, Самара, Московское шоссе, 34

