



ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ. ЧАСТЬ 2

ЕРЕМИН
НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ

ГЕОЛФАК МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН
СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ. РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ
СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ.
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ
НА [VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).

ЕСЛИ ВЫ ОБНАРУЖИЛИ
ОШИБКИ ИЛИ ОПЕЧАТКИ,
ТО СООБЩИТЕ ОБ ЭТОМ,
НАПИСАВ СООБЩЕСТВУ
[VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).

Содержание

1 Лекция 1. Основы кристаллографии микромира	4
1.1 Понятия элементарной ячейки и трансляции	4
1.2 Возникновение «волшебных» элементов симметрии	4
1.3 Действие винтовых осей симметрии	5
1.4 Действие плоскостей скользящего отражения	5
1.5 Взаимодействие оси симметрии и перпендикулярной ей трансляции . .	8
1.6 Теорема взаимодействия плоскостей скользящего отражения	8
1.7 Возникновение трансляции	9
1.8 Пример построения графика ромбической пространственной группы симметрии и ее описание	9
2 Лекция 2. Характеристики правильных систем точек простран- ственных групп симметрии	11
2.1 Характеристики правильных систем точек	11
2.2 Примеры на определение характеристик правильных систем точек . . .	11
2.3 Правильные системы точек и их характеристики на примере группы $Pm\bar{a}2$	12
2.4 Интернациональные таблицы	13
2.5 Этапы построения графика группы $Pm\bar{a}b$	13
2.6 Различные ориентации группы $Pm\bar{a}b$ относительно координатных на- правлений	17
3 Лекция 3. Плотнейшие упаковки	19
3.1 Способы представления плотнейших упаковок	19
3.2 Вывод возможных пространственных групп структур с плотнейшими упаковками	21
3.3 Октаэдрические, тетраэдрические и треугольные мотивы в структурах на основе плотнейших упаковок	25
4 Лекция 4. Обобщённая симметрия	31
4.1 Понятие и виды симметрии	31
4.2 Чёрно-белая или антисимметрия	34
4.3 Цветные точечные группы симметрии	36

Лекция 1. Основы кристаллографии микромира

Понятия элементарной ячейки и трансляции

Необязательно изучать весь кристалл, можно изучать элементарный параллелепипед повторяемости, построенный на трёх трансляциях. Вселенная микромира дискретна и сосредоточена в элементарной ячейке — параллелепипеде повторяемости.

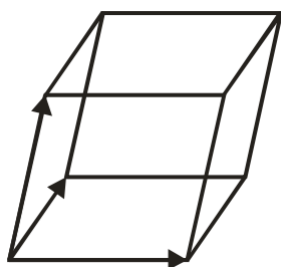


Рис. 1.1. Элементарная ячейка

Трансляция позволяет мгновенно перемещаться между эквивалентными узлами с одинаковыми координатами (x, y, z) в различных ячейках так как они эквивалентны.

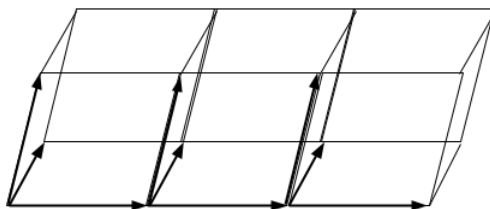


Рис. 1.2. Эквивалентные узлы

Возникновение «волшебных» элементов симметрии

Элементы симметрии не существуют сами по себе, они взаимодействуют друг с другом, если встречаются в количестве больше, чем 1. Пусть есть 32 класса симметрии, которые описывают набор симметричных операций, которые могут закономерным образом располагаться в начале координат. При этом начало координат

останется на месте и не будет перемещаться. Именно поэтому эти классы симметрии называются *точечными группами симметрии*.

Имеется элемент симметрии первого рода — трансляция. Если брать эти два набора, где 14 — это законы размножения трансляционными векторами кристаллического вещества) и провзаимодействовать, то получаются «волшебные» элементы симметрии, причём как первого рода, так и второго (то есть плоскости скользящего отражения). Таким образом, получится 230 *пространственных групп* — иными словами, 230 законов размножения конкретных точек внутри элементарных ячеек кристаллического вещества. То есть это аналог 32 классов на микроуровне.

Отличие элементов симметрии, которые находятся в этом бесконечном микромире, от макроскопических классов заключается в том, что если брать некоторую операцию симметрии (например, которая поворачивает фигуру на 60°) и повторить эту операцию шесть раз, то фигура вернется в исходную позицию. Количество элементов симметрии становится больше в микромире, чем на макроскопическом уровне.

Действие винтовых осей симметрии

За счёт «портала буравчика» в микромире можно перемещаться от одного эквивалентного узла в другой. Один из инструментов для перемещения — волшебная ось n -ого порядка. n — кристаллографически разрешенное число (1,2,3,...).

Рассматривается «магловская четверка». Она существует в атомарном веществе, где 4 атома или 4 эквивалентные точки связаны осью четвертого порядка и таким образом крутятся. Присутствует трансляция. На разных этажах происходят такие же операции.

Действие плоскостей скользящего отражения

Плоскость-зеркало также является инструментом для перемещения от одного эквивалентного узла в другой. Кривые зеркала бывают 2 типов. Одним из них является плоскость скользящего отражения. Рассматривается плоскость a — смещение, которое существует вдоль оси x . При плоскости a фигура отражается в плоскости и входит в портал, выскочив из него через половину трансляции по координате x .

a_z — горизонтальная клиноплоскость, нормаль перпендикулярна оси z . a_y — вертикальная клиноплоскость, нормаль перпендикулярна оси y .

Рассматривается плоскость b — смещение, которое существует вдоль оси x . При плоскости b фигура отражается в плоскости и входит в портал, выскочив из него

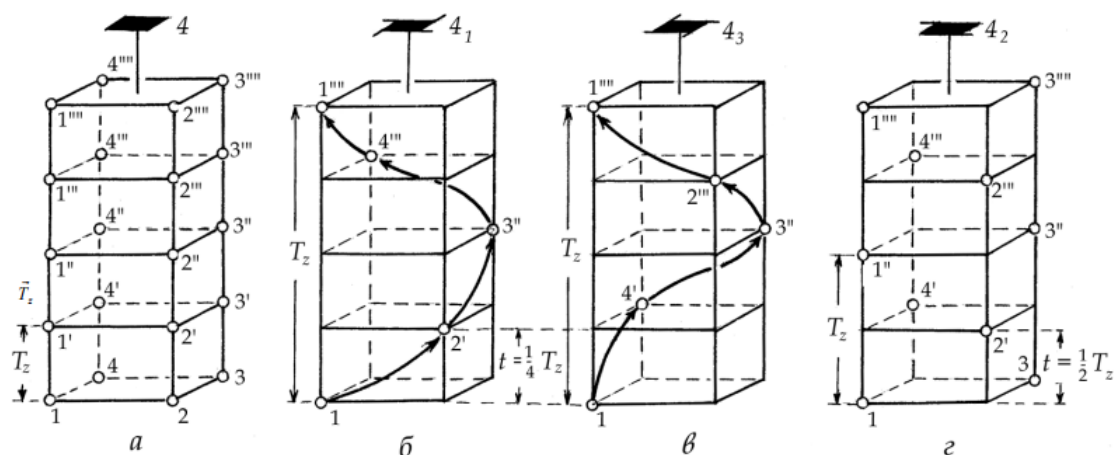


Рис. 1.3. "Магловская четверка"

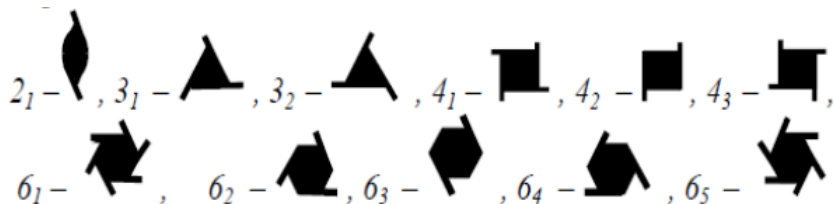


Рис. 1.4. Оси винтового портала



Рис. 1.5. Плоскость *a*

через половину трансляции по координате y .

b_z — горизонтальная клиноплоскость, нормаль перпендикулярна оси z . b_x — вертикальная клиноплоскость, нормаль перпендикулярна оси x .

Рассматривается плоскость c — смещение, которое существует вдоль оси z . При

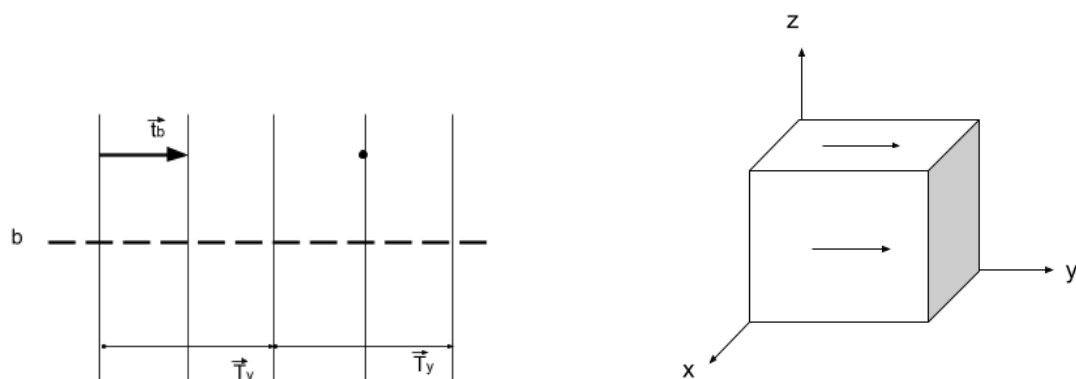


Рис. 1.6. Плоскость b

плоскости c фигура отражается в плоскости и входит в портал, выскочив из него через половину трансляции по координате z .

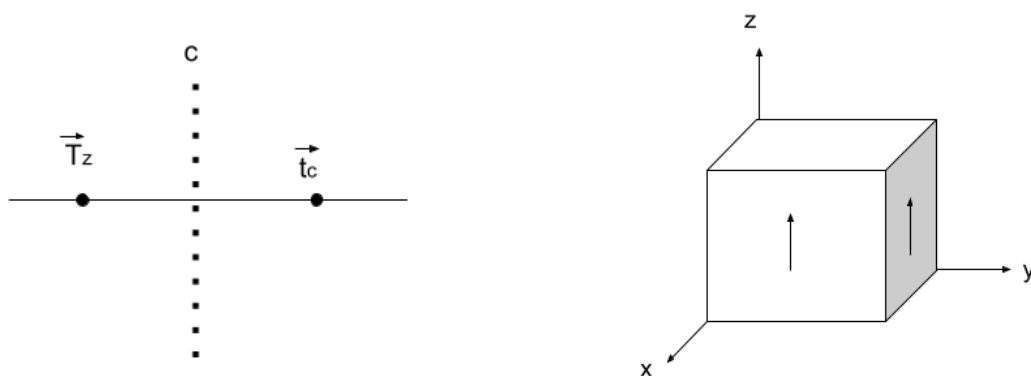


Рис. 1.7. Плоскость c

c — вертикальная клиноплоскость, нормаль перпендикулярна оси x . c_y — вертикальная клиноплоскость, нормаль перпендикулярна оси y . Горизонтальной не существует.

Трансляционную компоненту можно отражать вдоль двух координатных направлений. Такая плоскость называется клиноплоскостью n , при которой фигура отражается в плоскости и входит в портал, выскочив из него через половину трансляции по двум координатам.

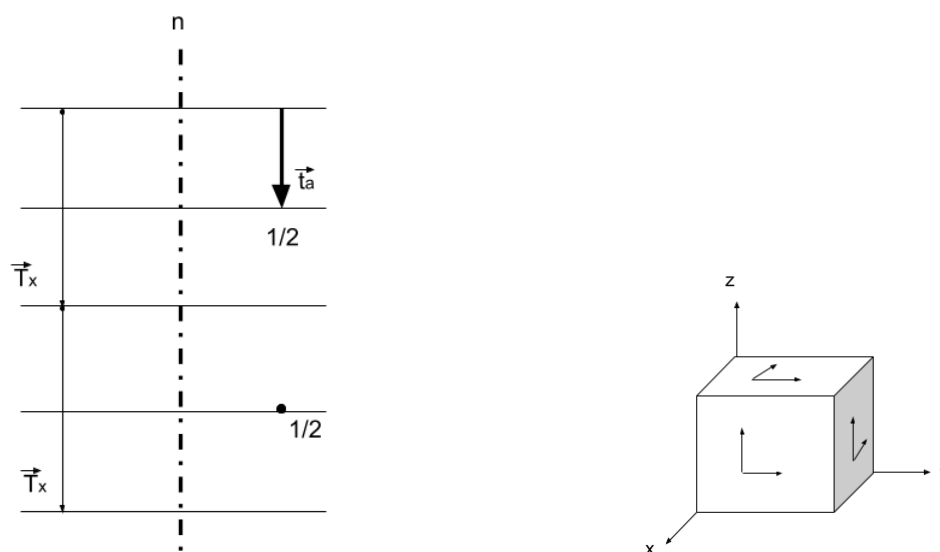


Рис. 1.8. Плоскость n

Взаимодействие оси симметрии и перпендикулярной ей трансляции

К поворотной оси n - ого порядка прикладывается перпендикулярная трансляция. При наличии поворотной оси n - ого порядка и перпендикулярной ей трансляции возникает еще одна такая ось n - ого порядка в центре n - ого многоугольника, построенного на этой трансляции.

Теорема взаимодействия плоскостей скользящего отражения

Теорема 1.1. Когда взаимодействуют две плоскости, то в результате получается разложение каждой из этих плоскостей на $t = \frac{1}{2}$ трансляции и зеркальные плоскости m .

Пример 1.1. Пусть есть 2 плоскости:

$$c_x = m_x \cdot t_z$$

$$a_y = m_y \cdot t_x$$

Взаимодействие этих плоскостей записывается следующим образом:

$$c_x \cdot a_y = m_x \cdot t_z \cdot m_y \cdot t_x = m_x m_y \cdot t_z t_x = 2_z \cdot t_z t_x = 2_{1z} t_x$$

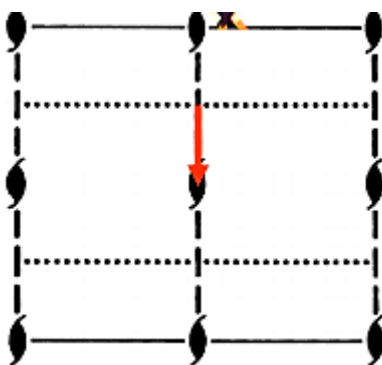


Рис. 1.9. Взаимодействия плоскостей скользящего отражения

Возникновение трансляции

Чтобы ответить на вопрос возникновения трансляции, необходимо проверить то, как трансляция сосуществует с плоскостями. Пусть есть трансляция по x и перпендикулярные трансляции 2 плоскости m . В результате взаимодействия трансляции и перпендикулярной ей плоскости возникает плоскость в центре многоугольника. Таким образом, трансляция возникает при взаимодействии двух не эквивалентных параллельных плоскостей, находящихся друг от друга на расстоянии в два раза меньшем, чем длина новой возникнувшей плоскости.

Пример построения графика ромбической пространственной группы симметрии и ее описание

Строится график группы Pnc . Сначала рисуется квадрат. Поскольку через пол трансляцию будет повторяться то же самое этот квадрат делится на 4 равные части.

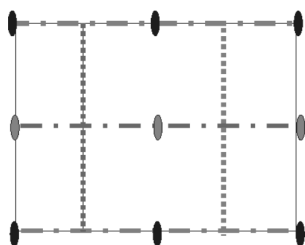


Рис. 1.10. Построение группы $Pnc2$

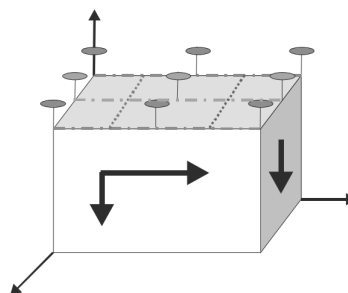


Рис. 1.11. Группа $Pnc2$

В оконтуренной ячейке наносятся x плоскости (n) и y плоскости (c). Необходимо найти результат взаимодействия этих плоскостей:

Выбирается правильно начало координат (в самой неподвижной точке с наименьшим числом степеней свободы). Число измерений, в которых можно смещать точку и при этом ее комплекс макросимметрии (СП) не изменится. Таким образом получается группа $Pnc2$.

$$n_x = m_x t_y t_z$$

$$c_y = m_y t_z$$

$$n_x \times c_y = m_x m_y \cdot t_y t_z t_z = 2_z t_y$$

Лекция 2. Характеристики правильных систем точек пространственных групп симметрии

Характеристики правильных систем точек

В микромире в результате взаимодействия трансляции с элементами макроскопической симметрии возникают элементы симметрии, которые могут взаимодействовать с макроскопическими элементами. n плоскости осуществляют трансляционный перенос только на пол трансляцию в процессе отражения. Также существуют d плоскости, которые осуществляют трансляционный перенос на $\frac{1}{4}$. Более простые плоскости — это a , b и c , которые показывают перенос вдоль одного из координат. Если встречаются перпендикулярная трансляция и ось n -ого порядка, то в центре n -ого многоугольника, построенная на этой трансляции, возникает та же самая ось. Степень свободы — это число измерений, в которых можно смещать точку и при этом ее комплекс макросимметрии (СП) не изменится.

Определение 2.1. *Симметрия позиции — комплекс макроэлементов симметрии, которые, проходя через точку, расположенную в данной позиции, не размножают ее (оставляют ее на месте).*

Таковыми (не размножающими) могут быть лишь элементы макросимметрии, и их сочетание оказывается одной из 32 известных точечных групп (классов) симметрии. Элементы микросимметрии не оставляют точку на месте.

Определение 2.2. *Величина симметрии позиции — число точек, на которые раз делится одна точка, выведенная из данной частной позиции в общую.*

Определение 2.3. *Кратность — число точек, приходящихся на одну элементарную ячейку.*

Примеры на определение характеристик правильных систем точек

Величина симметрии пространственной группы (ВСП), деленная на величину симметрии позиции (ВСП) дает кратность. Величина симметрии пространственной группы — это произведение числа граней общей простой формы макроаналога и размножающей способности решетки Браве.

Пример 2.1. $I\bar{4}2d$

Происходит замена всех микроэлементов на макроскопические аналоги. Группа $I\bar{4}2d$ переходит в группу $\bar{4}2n$. В этой группе 16 точек общего положения:

$$I\bar{4}2d : BCF = 2 \times 8 = 16$$

$$R\bar{3}c : BCF = 3 \times 12 = 36$$

$$Fd\bar{3}m : BCF = 4 \times 48 = 192$$

$$Fddd : BCF = 3 \times 12 = 36$$

Правильные системы точек и их характеристики на примере группы $Pma2$

Строится график пространственной группы $Pma2$, где правильные системы точек обозначены как: общая (D) и частные (A и C). Тонкими стрелками показаны значения координат x и y точки $D1$.

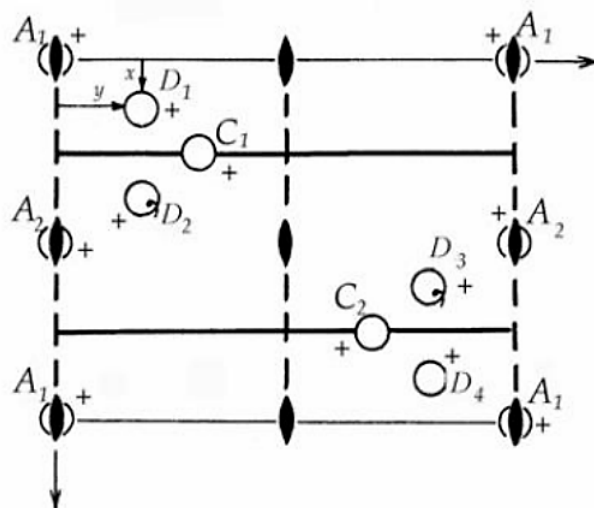


Рис. 2.1. Группа $Pma2$

Необходимо найти величину симметрии пространственной группы $Pma2$:

$$Pma2 : BCF = 1 \times 4 = 4$$

Строится таблица характеристики для точек.

Позиция	Собственная симметрия позиции	Величина симметрии позиции	Число степеней свободы	Кратность	Координаты
D	1	1	3(xyz)	4:1=4	xyz, (½ - x)yz, (½ +x)ȳz, xȳz
A	m	2	1(z)	4:2=2	0 0z, ½ 0z
C	2	2	2(yz)	4:2=2	¼ yz, ¾ ȳz

Рис. 2.2. Таблица характеристики

Пусть $x = 0.1$, тогда:

$$-x = -0.1 = 0.9$$

Интернациональные таблицы

В Интернациональных таблицах в характеристику ПСТ входит еще позиция Уайкоффа (*Wycoff*) буквенное обозначение. Самая симметричная позиция (с минимальной кратностью) обозначается буквой *a*. В символе Уайкоффа независимые позиции даже с одинаковыми характеристиками, различающиеся лишь координатами, обозначаются разными буквами.

Этапы построения графика группы $Pmab$

Чтобы построить график группы $Pmab$, необходимо начать с построения группы Pma ?. Размножающая способность группы $Pmab$ равна 8. Рисуются порождающая плоскость с x , a трансляциями. Происходит перенос $\vec{T}_x$ и клонирование $\vec{T}_y$ в центре ячейки. Когда встречаются 2 плоскости под углом 90° , возникает ось второго порядка.

$$m_x \times a_y = m_x m_y t_x = 2_z t_x$$

Positions			Coordinates			
Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry						
4	<i>d</i>	1	(1) x, y, z	(2) $\bar{x}, \bar{y}, z$	(3) $x + \frac{1}{2}, \bar{y}, z$	(4) $\bar{x} + \frac{1}{2}, y, z$
2	<i>c</i>	$m..$	$\frac{1}{4}, y, z$	$\frac{1}{2}, \bar{y}, z$		
2	<i>b</i>	$..2$	$0, \frac{1}{2}, z$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$		
2	<i>a</i>	$..2$	$0, 0, z$	$\frac{1}{2}, 0, z$		

Рис. 2.3. Позиция Уайкоффа

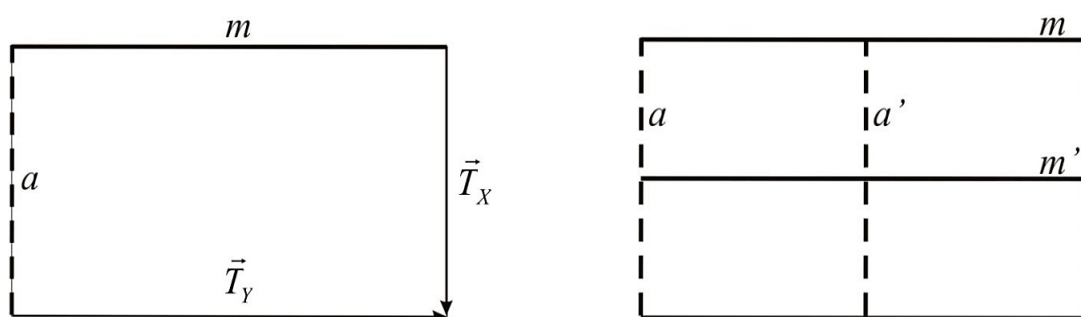


Рис. 2.4. Перенос и клонирование

Первая точка возникает, съехавшись по x на середине малого трансляционного вектора. Происходит клонирование этой точки.



Рис. 2.5. Клонирование точки

Дальше происходит выбор начала координат как самой неподвижной точкой. График перерисовывается и получается график группы $Pma2$.

Теперь необходимо дать характеристику всем правильным системам точек этой

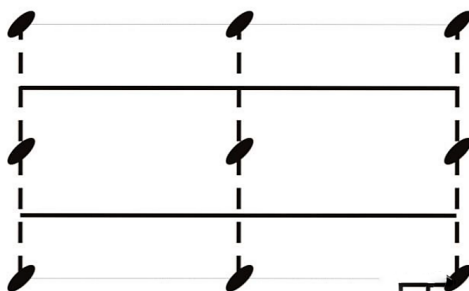


Рис. 2.6. Группа $Pma2$

группы. Для этого необходимо заполнить таблицу. В изучаемой группе существует три принципиально разные позиции:

- 1) общего положения с симметрией 1,
- 2) позиция на плоскости m с величиной симметрии 2,
- 3) позиция на оси второго порядка, также с симметрией 2.

Позиция	Собственная симметрия позиции	Величина симметрии позиции	Число степеней свободы	Кратность	Координаты
1	1	1	3(xyz)	4:1=4	$xyz, (\frac{1}{2}-x)yz, (\frac{1}{2}+x)\bar{y}z, \bar{x}yz$
2	m	2	2(yz)	4:2=2	$\frac{1}{4}yz, \frac{3}{4}\bar{y}z$
3	2	2	1(z)	4:2=2	$00z, \frac{1}{2}0z$

Рис. 2.7. Таблица характеристик $Pma2$

Группу $Pmab$ можно получить добавлением к уже разобранный группе $Pma2$ горизонтальной плоскости скользящего отражения b .

$$b_z \times a_y = m_z t_y \times m_y t_x = 2_x t_x t_y = 2_{1x} t_y$$

Получается x винтовая горизонтальная ось второго порядка, но съехавшая по y на $\frac{1}{4}$.

$$b_z \times m_x = m_z t_y \times m_x = 2_y t_y$$

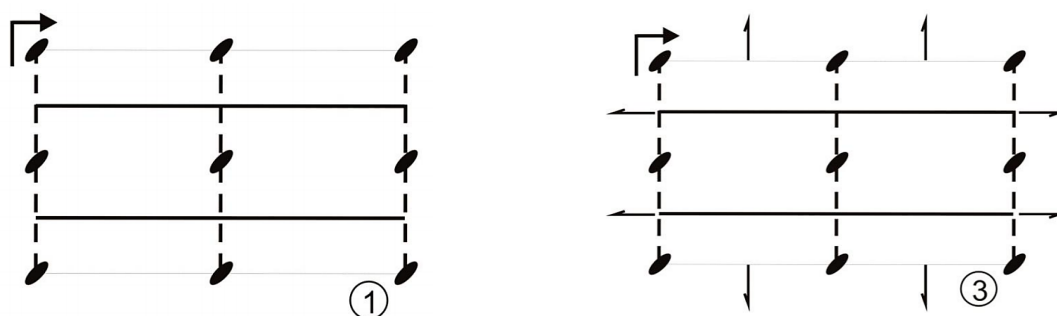


Рис. 2.8. Добавление горизонтальной плоскости

Следующим шагом является нахождение центра инверсии, который в этом классе должен неизбежно появиться три раза как результат взаимодействия:

$$m_x \times 21x$$

$$b_z \times 2_z$$

$$a_y \times 2_{1y}$$

Для фиксации центра достаточно взять любую пару. Например:

$$b_z \times 2_z$$

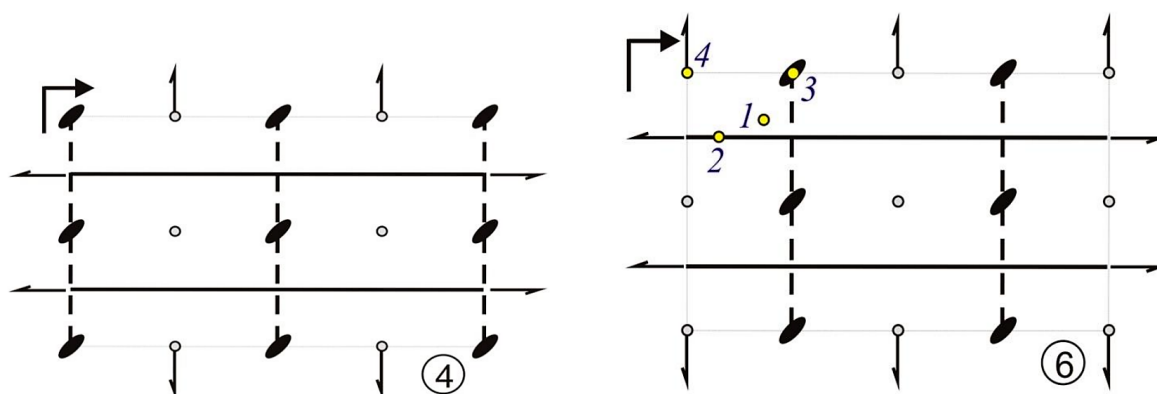


Рис. 2.9. Нахождение центра инверсии

Таким образом, получается пространственная группа $Pmab$. Эта пространственная группа имеет 4 правильных точек.

Позиция	Собственная симметрия позиции	Величина симметрии позиции	Число степеней свободы	Кратность	Координаты
1	1	1	3(xyz)	8:1=8	$xyz, \bar{x}\bar{y}\bar{z}, x+\frac{1}{2}\bar{y}\bar{z},$ $\bar{x}+\frac{1}{2}yz, xy+\frac{1}{2}\bar{z}\bar{x}$ $\bar{y}+\frac{1}{2}z, x+\frac{1}{2}\bar{y}+\frac{1}{2}z, \bar{x}+\frac{1}{2}y+\frac{1}{2}z$
2	m	2	2(yz)	8:2=4	$\frac{1}{4}yz, \frac{3}{4}\bar{y}\bar{z}, \frac{1}{4}y+\frac{1}{2}x,$ $\frac{3}{4}\bar{y}+\frac{1}{2}\bar{z}$
3	2	2	1(z)	8:2=4	$0\frac{1}{4}z, 0\frac{2}{4}\bar{z}, \frac{1}{2}\frac{3}{4}\bar{z},$ $\frac{1}{2}\frac{1}{4}z$
4	$\bar{1}$	2	0	8:2=4	$000, \frac{1}{2}00, 0\frac{1}{2}0,$ $\frac{1}{2}\frac{1}{4}0$

Рис. 2.10. Таблица характеристик $Pmab$

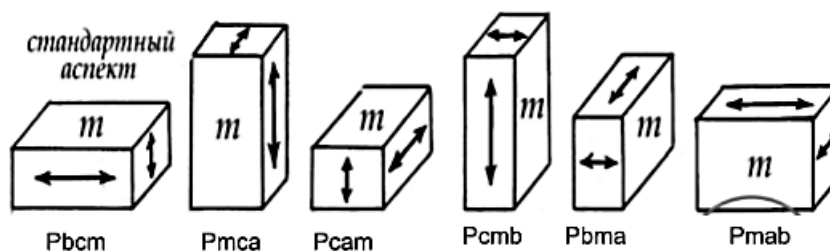


Рис. 2.11. Различные ориентации группы $Pmab$

Различные ориентации группы $Pmab$ относительно координатных направлений

Плоскости скользящего отражения a, b и c с трансляционной компонентой, ориентированной вдоль одной из координатных осей, изменяют свои наименования в

зависимости от той или иной ориентации их компонент. Обозначения же плоскостей n и m не меняются в зависимости от их ориентации относительно координатных направлений.

Лекция 3. Плотнейшие упаковки

Способы представления плотнейших упаковок

Существуют различные способы представления плотнейших упаковок:

- Классическая (позиционная) *ABC* - символика.
- Символика Рамсдела.
- кг - символика Полинга - Белова.
- Цифровая символика Жданова.

Классическая *ABC* - последовательность

Для слоев плотнейшей упаковки существует лишь три возможных положения (позиции). Поэтому для их обозначения достаточно всего трех букв. Буквы *A, B* и *C* описывают абсолютно одинаковые слои и отражают только их взаимное расположение. Буквы *A, B, C* носят произвольный характер: *ABAC, ACAB, BCBA, CACB* — это одна и та же четырехслойная плотнейшая упаковка. В двухслойной плотнейшей упаковке нет позиции *C*, которая появляется только в трехслойной.

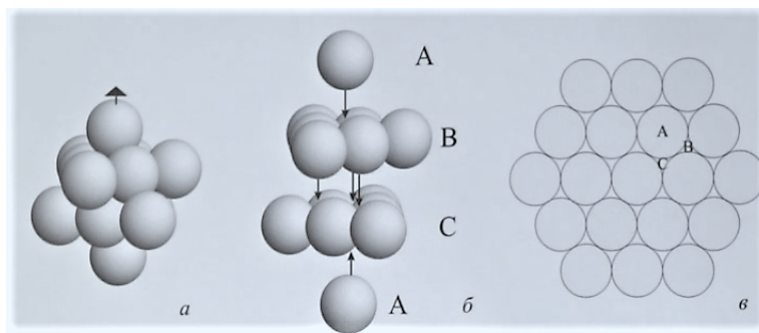


Рис. 3.1. Классическая *ABC* - последовательность

Символика Рамсдела

Символика Рамсдела состоит из числа и буквы. Число показывает число слоев плотнейшей упаковки в периоде повторяемости, а буква указывает на тип ячейки. Например, *15R* — пятнадцатислойная упаковка с ромбоэдрической ячейкой, *6H* — шестислойная упаковка с примитивной гексагональной ячейкой, *3C* — трехслойная упаковка с кубической гранецентрированной ячейкой. Символика Рамсдела компактна, но малоинформативна. По этому способу невозможно определить симметрию.

Символика Полинга - Белова

Символика Полинга - Белова характеризует отдельный взятый слой. Слой, находящийся между двумя одинаковыми слоями обозначается буквой г, а слой, окруженный разными слоями — буквой к.

Символика Жданова

Символика Жданова состоит из цифр, которые обозначают количество последовательных переходов. Последовательные переходы $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$ связаны друг с другом трансляциями $T_+(2/3 \ 1/3 \ 1/3)$, соответственно обратные переходы $A \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow A$ подчиняются трансляции $(1/3 \ 2/3 \ 2/3)$ или $(-2/3 \ -1/3 \ -1/3)$, то есть T_- .

Цифрой в символике Жданова обозначено число последовательно реализованных «положительных» или «отрицательных» трансляций. Например, 11 — двухслойная гексагональная плотнейшая упаковка $A \rightarrow B \leftarrow A \rightarrow B \leftarrow A$, 22 — четырехслойная гексагональная плотнейшая упаковка $A \rightarrow B \leftarrow A \leftarrow C \rightarrow A \rightarrow B$.

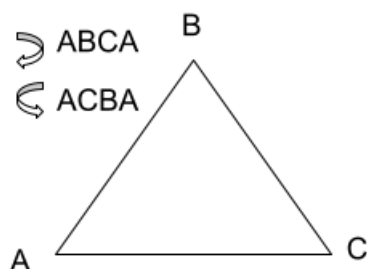


Рис. 3.2. Символика Жданова

Из каждой символики можно перейти в другую символику.

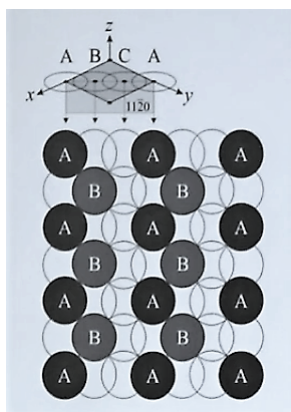


Рис. 3.3. Двухслойная упаковка(11)

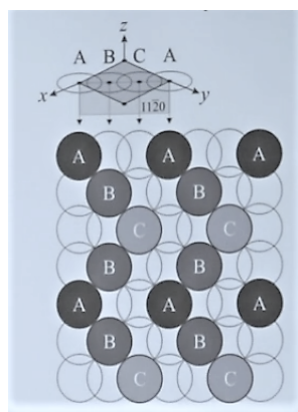


Рис. 3.4. Четырехслойная упаковка (22)

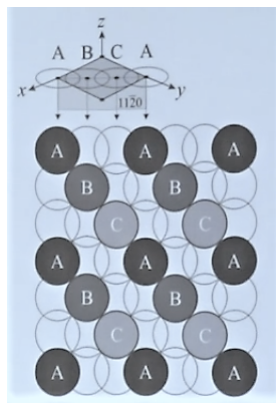


Рис. 3.5. Трехслойная упаковка (∞)

Символ Жданова для пятнадцатислойной упаковки $(32)_3$ записывается следующим образом:

$$A \leftarrow C \rightarrow A \rightarrow B \rightarrow C \leftarrow B \leftarrow A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A \leftarrow C \leftarrow B \rightarrow C \rightarrow A \rightarrow B \leftarrow$$

Три перехода одного типа, сменяющиеся двумя переходами второго типа повторяются в элементарной ячейке трижды. Символ Полинга - Белова для этой же упаковки выглядит следующим образом:

A	C	A	B	C	B	A	B	C	A	C	B	C	A	B
к	г	к	к	г	к	г	к	к	г	к	г	к	к	г

Рис. 3.6. Символ Полинга - Белова

Последовательность разбивается буквами г на промежутки, содержащие одну или две буквы к. Числа в символе Жданова — это количество букв к в промежутке +1. Соответственно, один промежуток будет характеризоваться цифрой $2(1+1)$, а другой — $3(2+1)$, что дает символ $(23)_3$.

Вывод возможных пространственных групп структур с плотнейшими упаковками

Симметрия плотноупакованного слоя — $6/mmm$. Минимальная симметрия любого сочетания плотноупакованных слоев не ниже $3m$. Эта группа также является мак-

Классическая ABC - символика	Символика Полинга - Белова	Символика Жданова
В явном виде представлена слоистость упаковки. Удобна на начальном этапе работы с моделями.	Физически характеризует каждый слой. Удобно определять пространственную группу симметрии. Может быть компактна (допускает сокращение записи).	Удобно определять пространственную группу симметрии. Может быть компактна (допускает сокращение записи). В явном виде представлены блоки кубической упаковки. Удобна в случае упаковок с большим количеством кубических слоев.
Неудобно определять элементы симметрии. Неоднозначность символа. Может быть громоздка (не допускает сокращение записи)	Может содержать внутренний период (информация о слоистости в неявном виде).	Может содержать внутренний период (информация о слоистости в неявном виде).

Рис. 3.7. Сравнительная характеристика символик

симальным делителем для всех пространственных групп, описывающих плотнейшие упаковки. Выбираются надгруппы группы $3m$ из 32 классов. Чтобы из точечного класса $3m$ получить пространственную группу, необходимо добавить характеристику ячейки.

$$3m \rightarrow P3m, R3m$$

$$\bar{3}m \rightarrow P\bar{3}m, R\bar{3}m$$

$$\bar{6}m2 \rightarrow P\bar{6}m2$$

$$6mm \rightarrow P6_3mc$$

Элементы симметрии определяются символиками Полинга - Белова и Жданова. Если последовательность разбивается слоем g на две равные энантиоморфные части, то это означает, что в структуре присутствует плоскость m_z , которая перпендикулярна оси упаковки. В символике Жданова это пара одинаковых цифр. Если вся последовательность разбивается слоем k на две энантиоморфные части, то это будет центр инверсии $\bar{1}$. Таким образом, в символике Полинга - Белова плоскость может

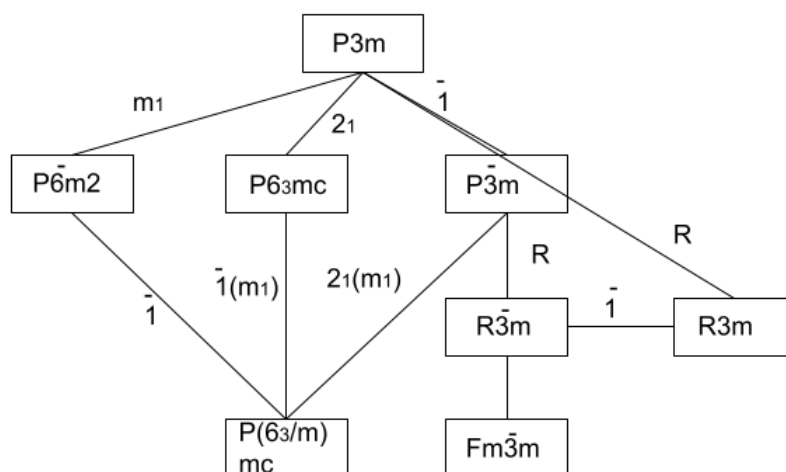


Рис. 3.8. Схема взаимосвязи пространственных групп плотнейших упаковок

проходить исключительно по шару г. Винтовая ось второго порядка 2_1 определяется с помощью разбиения последовательности на 2 конгруэнтно равных частей. R ячейка определяется при разбиении последовательности на 3 конгруэнтно равных частей.

Пример 3.1. Определение симметрии 6 - плотнейших упаковок по символу Полинга - Белова.

Записывается последовательность в позиционной символике, которые переводятся в кг символы. Слой между одинаковыми слоями превращается в г, а слой между разными слоями превращается в к. Предполагается, что на каждом слое г проходит плоскость. Центр инверсии проходит между двумя к. И центр, и плоскость дважды должны повториться на периоде трансляции. Во втором случае центров на к не существует, потому что последовательность разная. Таким образом, получается класс $P\bar{6}m2$.

При определении симметрии по символике Жданова центр находится на цифре 3. Если цифра нечетная, то центр находится между слоями. Во втором случае центра нет, так как слои окружены разными цифрами. Плоскость находится между двумя одинаковыми цифрами.

Симметрия «пустой» четырехслойной ПУ $P6_3/mmc$ понижается до $P6_3mc$. Симметрия «пустой» пятнадцатислойной ПУ $R\bar{3}m$ понижается до $R3m$.

Симметрия «пустой» шестислойной упаковки $P6_3/mmc$ понижается из-за послойного внедрения Cd до $P\bar{3}m$. Симметрия «пустой» четырехслойной упаковки $P6_3/mmc$ понижается из-за послойного внедрения Cd до $P6_3mc$.

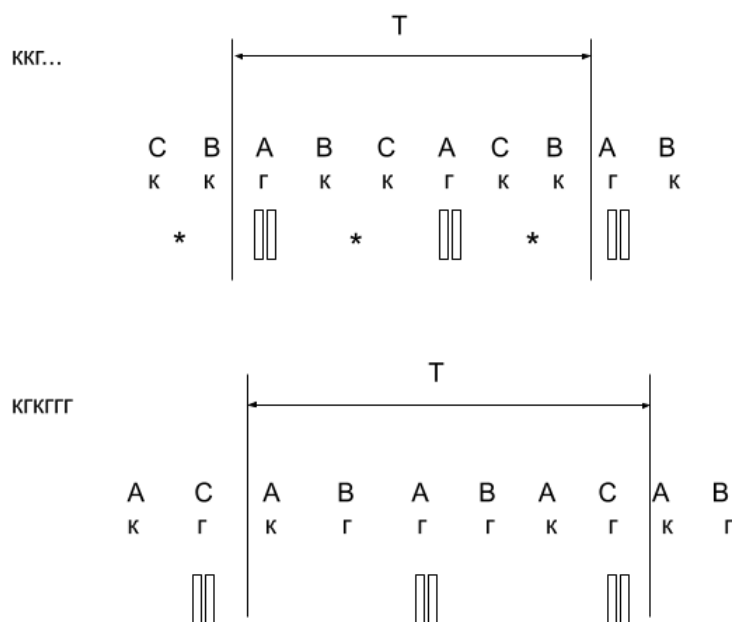


Рис. 3.9. Определение симметрии шестислойных плотнейших упаковок

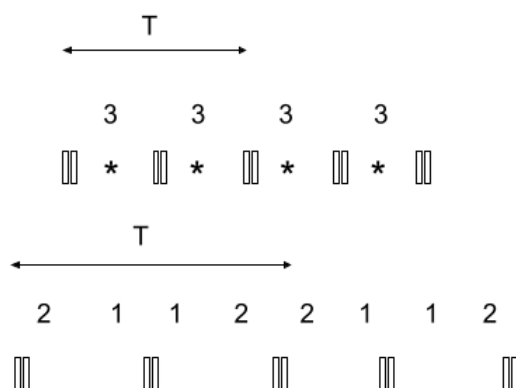


Рис. 3.10. Определение симметрии шестислойных плотнейших упаковок по символике Жданова

Основу структуры тридимита составляет совместная 9 - слойная плотнейшая упаковка серы и теллура, в которой ионы висмута занимают $\frac{2}{3}$ октаэдрических пустот послойно. Симметрия упаковки $R\bar{3}m$ не понижается в результате вхождения в пустоты висмута.

Чтобы определить наличие R - решетки по ABC символике, необходимо проанализировать чередование букв через $\frac{1}{3}$ периода: все буквы, связанные между собой этим

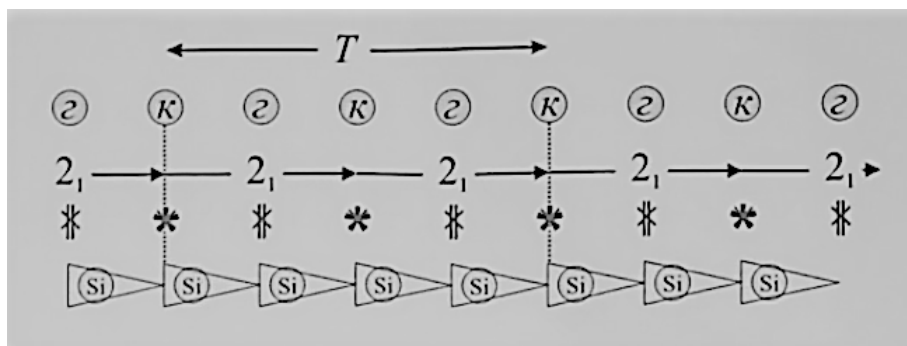


Рис. 3.11. Четырехслойная ПУ

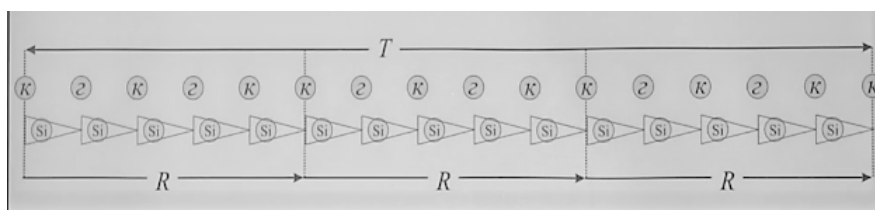


Рис. 3.12. Пятнадцатислойная ПУ

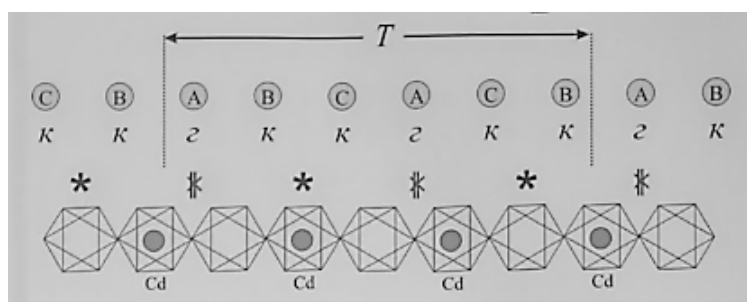


Рис. 3.13. Шестислойная ПУ

трансляционным интервалом должны чередоваться по закону $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$ (либо в противоположную сторону, по закону $A \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow A$). Например, в девятислойной упаковке 1-4-7 слои, 2-5-8 и 3-6-9 слои, соответственно.

Октаэдрические, тетраэдрические и треугольные мотивы в структурах на основе плотнейших упаковок

Упаковки — это своеобразные «анионные» моря, в которых разыгрываются минералогические события, т.е. вся минералогическая игра сводится к распределению катионов по пустотам плотнейшей упаковки (Н.Б.Белов). Плотнейшие упаковки бы-

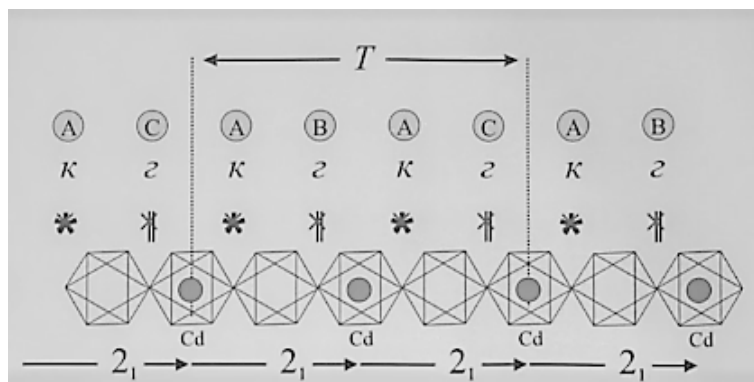


Рис. 3.14. Четырехслойная ПУ

вают 2 типов: гомогенные и гетерогенные. Гомогенные плотнейшие упаковки — это гексагональные двухслойные и кубические трехслойные плотнейшие упаковки. Гетерогенные плотнейшие упаковки — это все многослойные плотнейшие упаковки. Координационное число шара любой плотнейшей упаковки равно 12. Коэффициент заполнения пространства равен 74,05 %. Координационный полиэдр — это архимедов кубооктаэдр или его гексагональный аналог.

Количество октаэдрических пустот равно количеству шаров плотнейшей упаковки. Количество тетраэдрических пустот в два раза больше, чем шаров плотнейшей упаковки, а количество тригональных пустот в 8 раз больше, чем шаров плотнейшей упаковки.

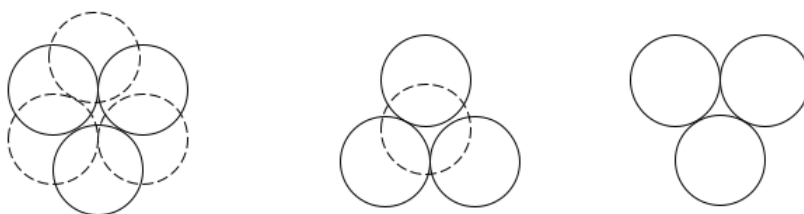


Рис. 3.15. Количество октаэдрических, тетраэдрических, тригональных пустот

В кристаллической структуре никелина $NiAs$ ионы As образуют гексагональную плотнейшую упаковку, а ионы Ni занимают центр всех октаэдрических пустот.

Основу структуры шпинели $MgAl_2O_4$ составляет плотнейшая трехслойная упаковка ионов кислорода, в которой Al занимает половину октаэдрических пустот, а Mg — $\frac{1}{8}$ тетраэдрических пустот. В кристаллической структуре двухслойной модификации CdI_2 ионы I^- образуют двухслойную плотнейшую упаковку, а ионы Cd^{2+}

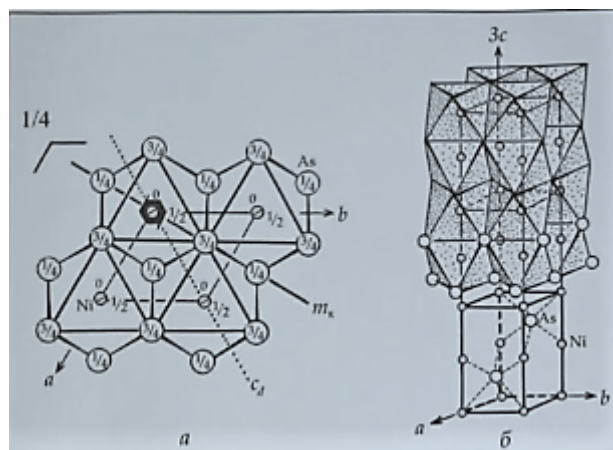


Рис. 3.16. Кристаллическая структура никелина $NiAs$

занимают половину октаэдрических пустот послойно.

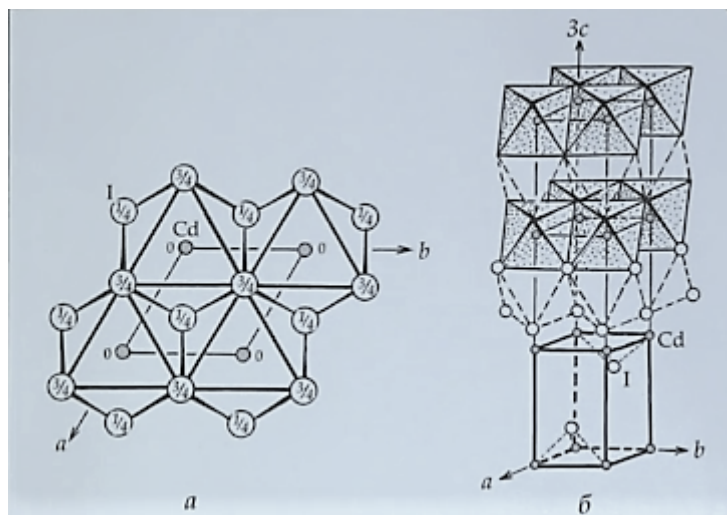


Рис. 3.17. Кристаллическая структура двухслойной модификации CdI_2

Основа структур оливины $(Mg, Fe)_2SiO_4$ представлена двухслойной ПУ, в которой заполнена $\frac{1}{2}$ октаэдрических и $\frac{1}{8}$ тетраэдрических пустот. Октаэдрический мотив оливины представлен зубчатой лентой из двух неэквивалентных октаэдров. Октаэдрические мотивы в плотноупакованных структурах, в которых занята $\frac{2}{3}$ октаэдрических пустот называются корундовым мотивом заполнения октаэдрических пустот (гексагональный графитовый мотив). Например, корунд Al_2O_3 , карелианит V_2O_3 , эсколаит Cr_2O_3 , гематит Fe_2O_3 , тетрадимит Bi_2Te_2S , ильменит $FeTiO_3$.

Октаэдрические мотивы в плотноупакованных структурах, в которых занята $\frac{1}{3}$

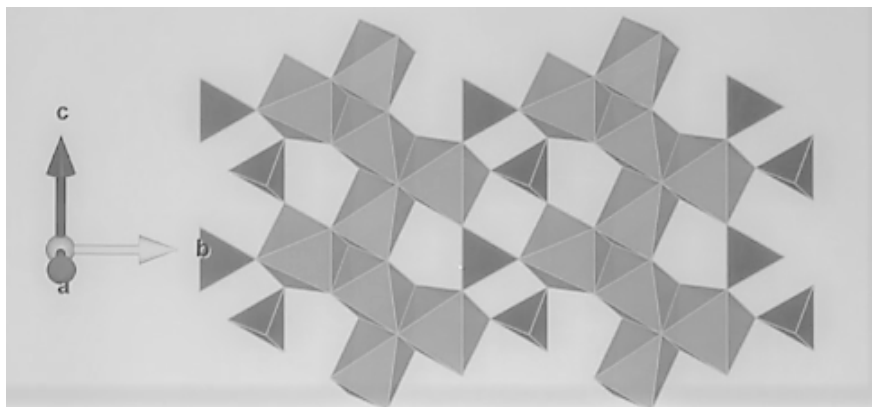


Рис. 3.18. Структура оливины

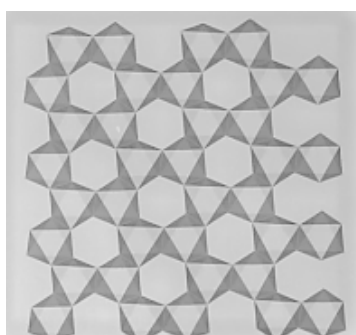


Рис. 3.19. Корундовый мотив заполнения октаэдрических пустот

октаэдрических пустот называются кальцитовым (антикорундовым) мотивом заполнения октаэдрических пустот. Например кальцит CaCO_3 , магнезит MgCO_3 , сидерит FeCO_3 , родохрозит MnCO_3 , доломит CaMgCO_3 , кутнагорит CaMnCO_3 , анкерит Ca(Mg,Fe)CO_3 , топаз $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{F,OH})_2$.

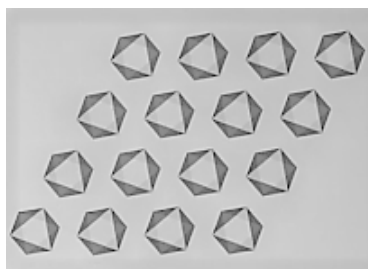


Рис. 3.20. Кальцитовый мотив заполнения октаэдрических пустот

Для структуры топаза характерна 4 - слойная ПУ, часто называемая топазовой, т.к впервые определена для этого минерала. Al занимает $\frac{1}{3}$ октаэдрических пустот, а

Si занимает $\frac{1}{12}$ тетраэдрических. Характерная особенность структуры - ПУ создается и кислородом и (OH, F) . В структурах, в которых присутствуют ПУ, характерны повышенные значения плотности. Так для топаза существует историческое название — «тяжеловес» данное ему уральскими строителями именно за это свойство.

Вюрцит и сфалерит относятся к тетраэдрическим мотивам среди сульфидов с заполнением слоев одинаковой четности.

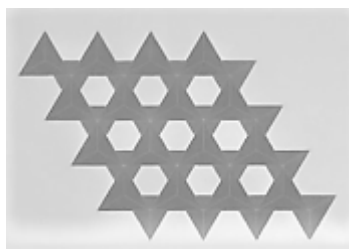


Рис. 3.21. Вюрцит

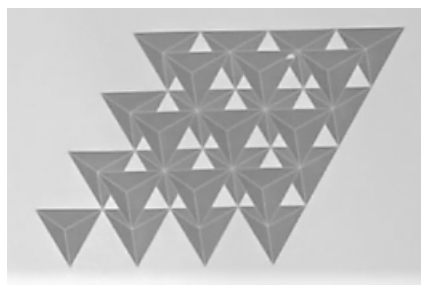


Рис. 3.22. Сфалерит

Халькопирит $CuFeS_2$ и станнин Cu_2SnFeS_4 являются сверхструктурами к сфалериту. Слои тетраэдров перпендикулярны оси упаковки.

Примерами треугольных мотивов в структурах на основе плотнейших упаковок являются кальцит $CaCO_3$, β - домейкит $CuAs_3$, Na_3As , BCl_3 , ковеллин CuS .

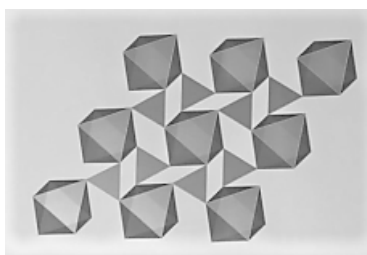


Рис. 3.23. Кальцит

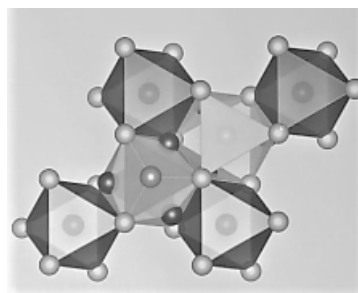


Рис. 3.24. β - домейкит

Плотнейшая упаковка может быть сложена атомами разных сортов, близких по размерным характеристикам, причем атомы могут отличаться и по химическим свойствам, и даже по знаку заряда. Помимо преимущественно ионных или металлических структур, сферичность составляющих их ПУ атомов оправдана, в рамках этой теории прекрасно описываются структуры с практически ковалентными связями, аппроксимация атомов которых не допускает никакой сферичности. В некоторых структурах по закону плотнейшей упаковки располагаются катионы, в то время как

позиции анионов совпадают с центрами пустот такой упаковки. Возникающие в процессе упаковки пустоты могут занимать атомами меньшего размера, тем самым еще больше повышая плотность упаковки. Среди интерметаллидов распространены дефектные плотнейшие упаковки, сложенные атомами различного размера, плотность которых может достигать 88,46 % без заполнения пустот.

Лекция 4. Обобщённая симметрия

Понятие и виды симметрии

Определение 4.1. *Симметрия — свойство геометрических тел совмещать свои части, или, выражаясь точнее свойство их в различных положениях приходить в самосовмещение с первоначальным положением.*

Определение 4.2. *Симметрия — это закон строения структурных объектов. Термин переводится с греческого как гармония, пропорциональность, одинаковость расположения частей, соразмерность, повторяемость, красота.*

Определение 4.3. *Симметрия — инвариантность системы (геометрической или физической) относительно каких-либо преобразований.*

Расширение понятия симметрии может происходить двумя путями:

- 1) Расширение списка симметрических операций (не только геометрические). Например антисимметрия.
- 2) «Смягчение» самого понятия равенства (отказ от полной тождественности). Например симметрия подобия, конформная симметрия, гомотология.

Не определив свойство симметрия, невозможно расширить понятие симметрии.

Гомотология объединяет симметрические операции, сохраняющие параллельность между элементами фигуры, но изменяющие расстояния и углы между ними.

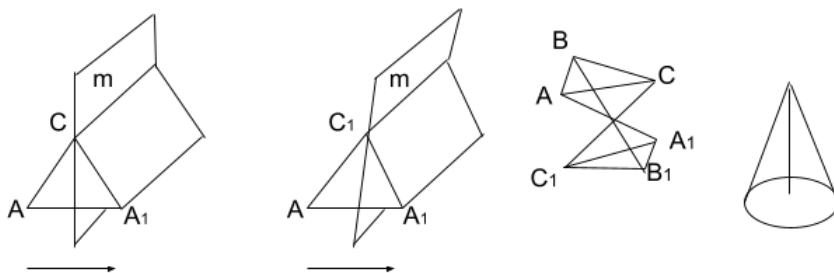


Рис. 4.1. Плоскость гомотологии центр инверсии

Конформная симметрия объединяет не изометрические преобразования, оставляющие неизменными, но не сохраняющие прямолинейность и параллельность, метрические характеристики.



Рис. 4.2. Оси гомологии

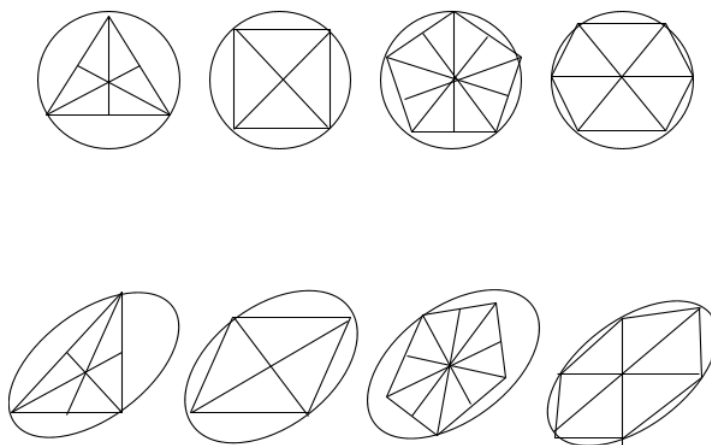


Рис. 4.3. Правильные многоугольники и гомологически правильные многоугольники

Криволинейная симметрия объединяет криволинейные элементы симметрии такие, как криволинейная плоскость и криволинейные оси.

В симметрии подобия имеется центр гомотетии (преобразование подобия) и коэффициент подобия. В подобных треугольниках не сохраняются симметрические характеристики, но при этом всегда сохраняются углы.

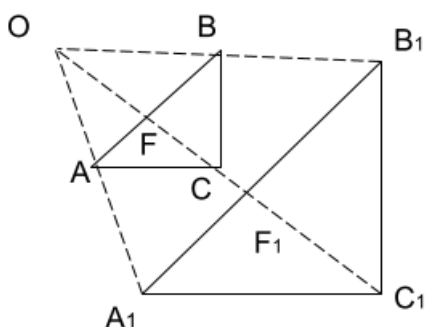


Рис. 4.4. Симметрия подобия

Симметрия подобия очень часто встречается в живой природе: раковины, соцветия

тия, шишки. В спиральном филлотаксисе природные спирали тесно связаны с рядом Фибоначчи: угол закручивания $2\pi\alpha$ (α — отношение числа Фибоначчи), количество спиралей обычно 8, 13, может быть 21, 34, 55 и более. На многих шишках «чешуйки» расположены в трех спиралях, полого навивающихся на стрежень шишки. Хорошо видны эти же спирали и на ананасах: обычно их бывает 8 и 13.

Фрактальная симметрия — это симметрия подобия между системой и ее элементами. Бенуа Мальденброт, создатель фрактальной геометрии, ввел понятие фрактала, заключающееся в том, что некоторые феномены нашего мира имеют одинаковую структуру при рассматривании их вблизи или издалека. Когда увеличивается картина, изменяются лишь незначительные детали. Так, каждый малый участок фрактала представляет собой ключ к целой конструкции ("самоподобие").

Икосаэдр Маккея является общей структурной особенностью многих комплексных сплавов и квазикристаллов. Можно построить, наращивая оболочки октаэдров и тетраэдров на первичном икосаэдре. Первичный икосаэдр (12 шаров) покрывается слоем из 20 октаэдров, что дает 30 шаров. Вогнутые участки закрываются вложенным слоем из 50 тетраэдров, что добавляют еще 12 шаров. Слои октаэдров и тетраэдров могут добавляться неограниченно. Число шаров в кластере равно:

$$\frac{n(10n^2 + 15n + 11)}{3}$$

Фрактальную симметрию также можно рассмотреть в свойствах мозаики Пенроуза, которая является двумерной моделью квазикристалла. Правила дефляции и инфляции, которые исполняются для мозаики Пенроуза, есть симметрия подобия.

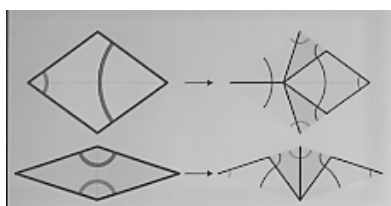


Рис. 4.5. Дефляция

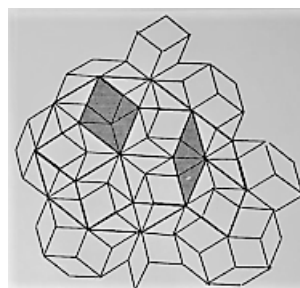


Рис. 4.6. Инфляция

Симметрия также бывает частичной, статистической (твердые растворы), черно-белой и цветной.

Чёрно-белая или антисимметрия

В кристаллографии и физике твердого тела большую роль играют группы, в которых три переменных остаются геометрическими, а четвертая имеет иной физический смысл (например, время или знак заряда). Такая симметрия называется черно - белой или антисимметрией. Идею антисимметрии, впервые упомянутые Г. Хеешем, в дальнейшем получили развитие в трудах А.В.Шубникова, Н.В.Белова, А.М.Заморзаева, В.А.Копчика и др. А.В.Шубников объяснял симметрию на примере перчаток. Элементы антисимметрии (или черно-белой симметрии), в отличие от классических, обозначаются с верхним штрихом.

Применяя таким образом введенные элементы симметрии и антисимметрии, можно вывести все классы черно - белой симметрии. Из 32 классических классов получаются 58 классов антисимметрии.



Рис. 4.7. Взаимодействие элементов классической симметрии и антисимметрии

Временами появляются серые группы. Пусть есть ось 3 порядка и необходимо в ее элемент симметрии ввести черно - белую симметрию. Объект делает поворот на 120° трижды, меняет цвет и возвращается в исходное положение, но имеет свойство и классической симметрии, и черно - белой симметрии. Поэтому появляются 32 группы серых. Серый аналог группы $mm2$ записывается следующим образом:

$$mm2 \cdot 1'$$

$1'$ — операция перекрашивания или антитожественности.

Если элемент антисимметрии взаимодействует с элементом антисимметрии, то получается классический элемент симметрии. Если взаимодействуют элементы антисимметрии и классической симметрии, то получается элемент антисимметрии. Классическая подгруппы черно - белой группы mmm записывается как $mm2$. Ось 3 порядка всегда имеет свойство классической симметрии. Группа $\bar{6}m'2$ имеет 3 изоморфных аналога в антисимметрии.

Точечные группы антисимметрии идеально подходят для описания двойников. Идеи развития антисимметрии в этом направлении были предложены и разработа-



Рис. 4.8. Группы антисимметрии изоморфные $m\bar{3}m$

ны В.А.Мокиевским и А.В.Шубниковым. Хотя симметричная теория двойников — это не простая аппликация черно - белых групп на двойникование. Двойники — это

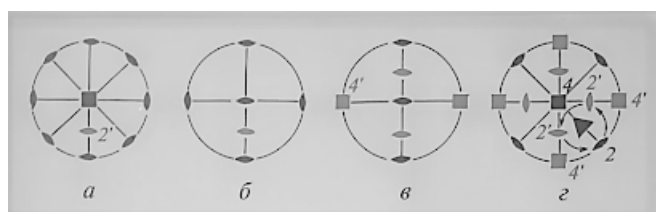


Рис. 4.9. Теория двойников

закономерные сростки одного и того же вещества. Двойник состоит из двух индивидов одного и то же кристаллического вещества, сросшихся вместе так, что плоская сетка и лежащий в ней структурный ряд одного индивида параллельны такой же плоской сетке и тому же структурному ряду второго индивида. Не повторяющихся

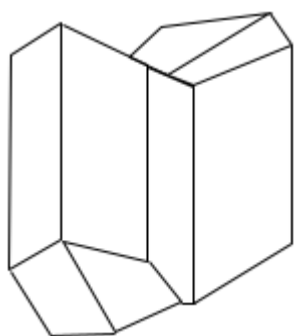


Рис. 4.10. Гальский и парижский двойники гипса

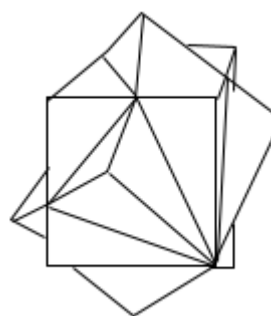


Рис. 4.11. Двойники кинозвари и пирита по шпинелевому закону

кристаллографических групп симметрии двойников прорастания, как и следовало ожидать, 58, а, учитывая их встречаемость для разных классов симметрии компонентов — 192.

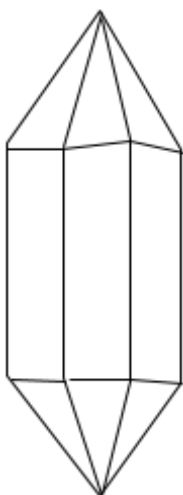


Рис. 4.12. Двойник кварца

Шпинелевый двойник — это прорастания двух кубов. Каждый из кубов имеет классическую группу $m\bar{3}m$. Те элементы симметрии, которые находятся под косыми углами к введенной плоскости, исчезнут. Останутся перпендикулярные или параллельные элементы симметрии и ось 3 порядка. Вывод черно - белой группы записывается следующим образом:

$$\frac{6'}{m'} \frac{2}{m} \frac{2'}{m'}$$

Цветные точечные группы симметрии

Количество цветов зависит от размножающей способности оси. Цветная симметрия не допускает никаких вертикальных плоскостей. Примером является объект, созданный 3 проросшими кубами и который соответствует симметрии тройника. Вводится ось 3 порядка к оси 4 порядка, чтобы получить объект симметрии. В результате введения оси 3 порядка, часть элементов симметрии исчезнут.

Существует 1651 шубниковская пространственная группа антисимметрии: 22 «зацветенные» решетки Браве, сочетающиеся с измененными подрешеточными элементами симметрии. Наиболее востребованы они для описания магнитных и сегнето-электрических структур.

Существует 2942 пространственных групп цветной симметрии.

Определение 4.4. *Симметрия Кюри.*

Симметрия — это не только наиболее общая закономерность, присущая строению и свойствам кристаллического вещества, одно из обобщающих фундаментальных понятий физики и естествознания в целом.

Симметрия, рассматриваемая как закон строения структурных объектов, сродни гармонии. В способности ощущать ее там, где другие ее не чувствуют, и состоит, по нашему мнению, вся эстетика научного и художественного творчества (Шубников А.В., Кошчик В.А.).



ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
Л Е К Ц И И У Ч Е Н Ы Х М Г У