

**Дисциплина «Кристаллохимия»**

**Симметрия  
кристаллических  
решеток**

**к.х.н. Кирсанова С.В.**

# Элементы симметрии кристаллических решеток

Трансляция – симметрическое преобразование, с помощью которого точка (узел) повторяется в пространстве через равные периоды

Бесконечно повторяющийся параллельный перенос на некоторое определенное расстояние называется период трансляции

Элементы симметрии:

1. Плоскости симметрии (зеркальные плоскости)
2. Оси симметрии (поворотные оси симметрии)
3. Инверсионные оси симметрии
4. Плоскости скользящего отражения
5. Винтовые оси симметрии

# Плоскости скользящего отражения

Плоскость скользящего отражения - совокупность совместно действующих плоскости симметрии и параллельной ей трансляции (ПСО)

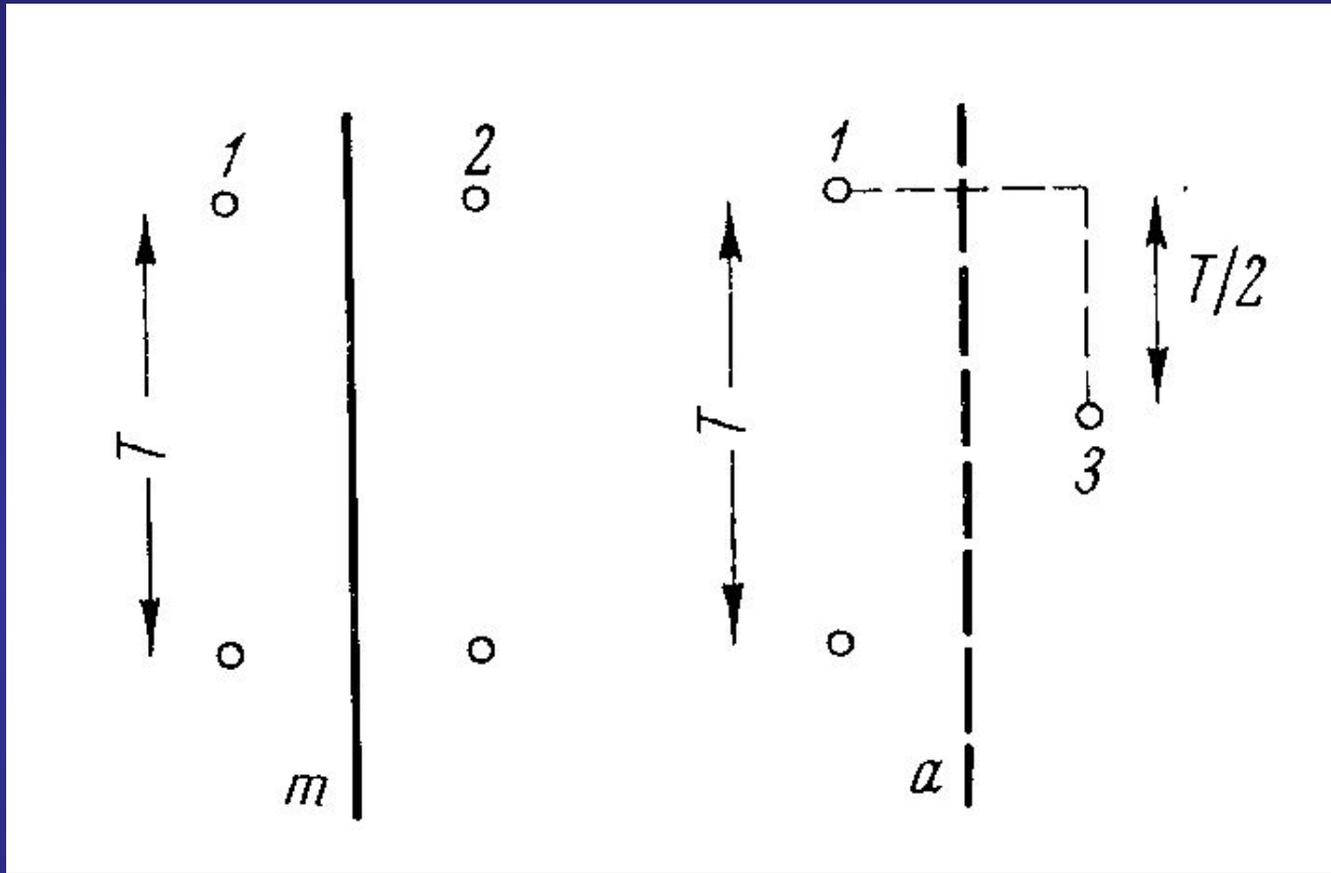
## Типы ПСО:

1. Плоскости с переносом вдоль осей  $x, y, z$  –  $a, b, c$ .  
Величина переноса  $\frac{1}{2}$  периода трансляции
2. Плоскости с движением вдоль координатных диагоналей или плоскостей –  $n$  (клиноплоскость) и  $d$  (алмазная плоскость)

Для  $n$  величина трансляции  $\frac{1}{2}$  от переноса вдоль 2-х или 3-х координатных осей

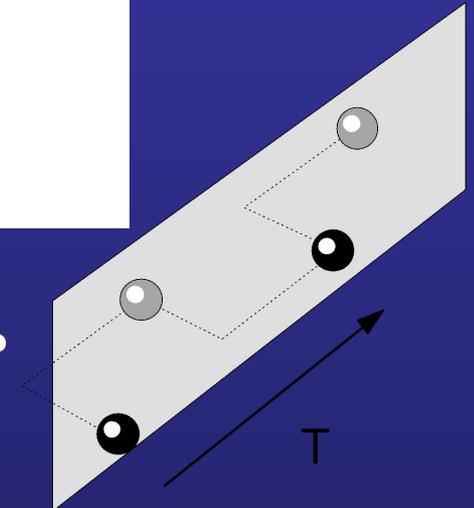
Для  $d$  величина трансляции  $\frac{1}{4}$  от переноса вдоль 2-х или 3-х координатных осей

# Примеры ПСО



**Зеркальная  
плоскость  
симметрии**

**Плоскость  
скользящего  
отражения  $a$**



# Винтовые оси симметрии

Винтовая ось симметрии – совокупность действующих совместно оси симметрии и параллельного ей переноса

Типы винтовых осей симметрии:

1. Правовращающиеся (вращение по часовой стрелке)
2. Левовращающиеся (вращение против часовой стрелки)
3. Нейтральные

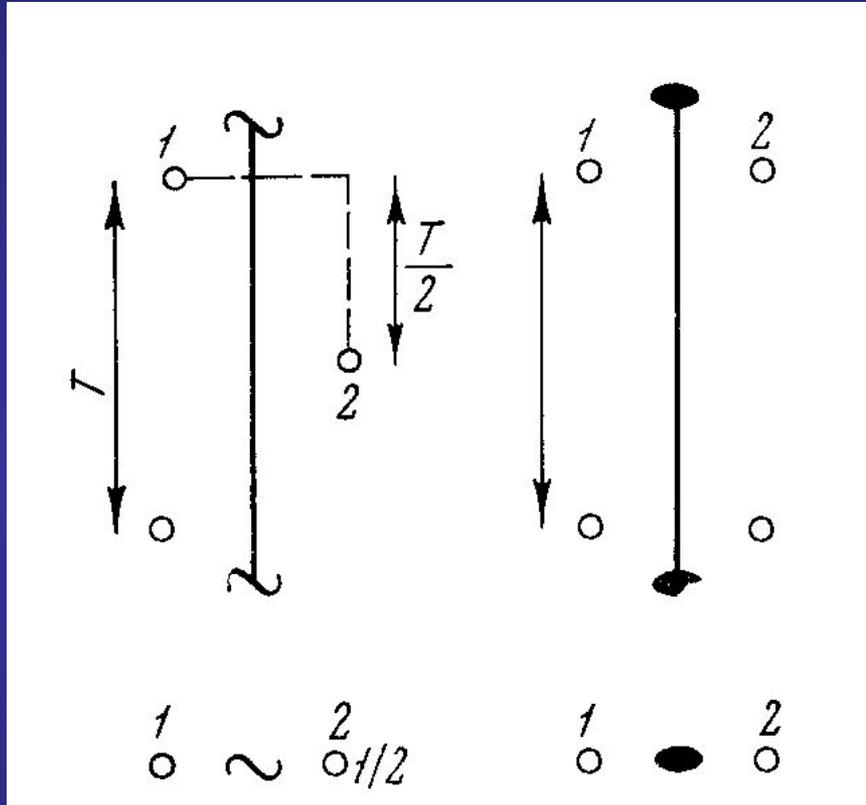
Обозначение винтовых осей

Порядок  
оси



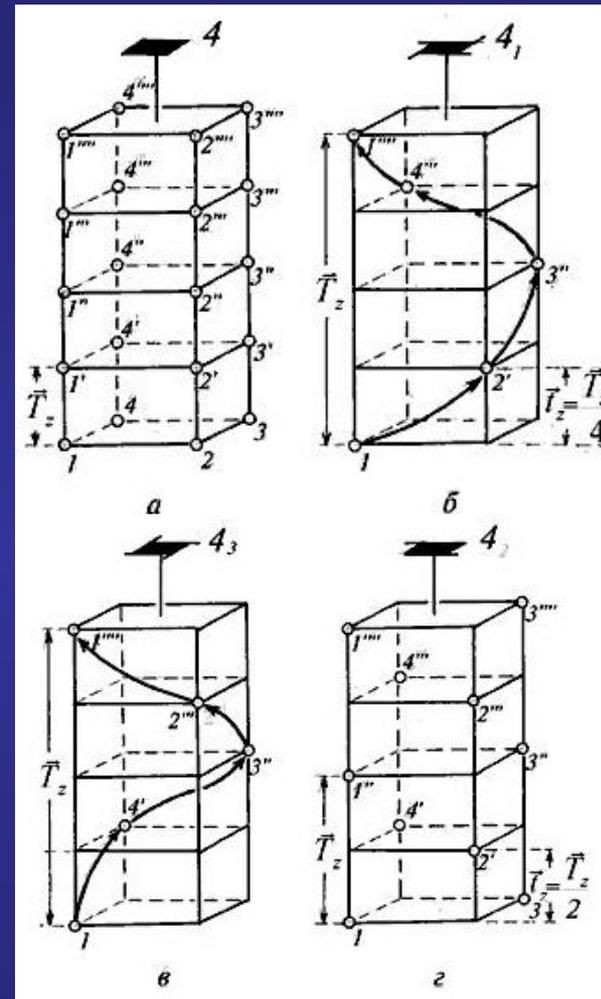
Величина переноса  
 $\frac{1}{4}$

# Винтовые оси симметрии



Винтовая ось  
симметрии  
2 порядка

Поворотная  
ось  
симметрии



Оси  $4$ ,  $4_1$ ,  $4_2$ ,  $4_3$

# Элементарная ячейка

**Элементарной ячейкой** называется наименьший параллелепипед повторяемости, обладающий сингонией данной решётки при максимальном числе равных углов между его рёбрами

## Условия выбора ячейки :

- Симметрия элементарной ячейки должна соответствовать максимальной симметрии кристалла. Ребра элементарной ячейки должны быть трансляциями решетки
- Элементарная ячейка должна содержать максимально возможное число прямых углов или равных ребер
- Элементарная ячейка должна иметь минимальный объем

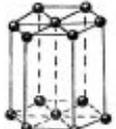
# Трансляционные решетки (решетки Браве)

Трансляционная решетка (решетка Браве) – это группа трансляций, характеризующих расположение материальных частиц в пространстве

По расположению узлов решетки делятся на 4 типа:

- **Примитивные (P)** – частицы расположены только в вершинах параллелепипеда. **Примитивная ромбоэдрическая (R)** – ячейка имеет форму ромбоэдра, частицы расположены только в вершинах ромбоэдра;
- **Базоцентрированная (C)** – частицы расположены во всех вершинах ячейки и на двух параллельных гранях;
- **Объемно-центрированная (I)** – частицы расположены во всех вершинах ячейки и в объеме;
- **Гранецентрированная (F)** – во всех вершинах ячейки и во всех гранях по частице

# Трансляционные решетки (решетки Браве)

Сингония	Трансляционная решётка			
	Примитивная	Базо-центрированная	Объёмно-центрированная	Гране-центрированная
Триклинная				
Моноклиная				
Ромбическая				
Тригональная				
Тетрагональная				
Гексагональная	1/3 часть гексагональной призмы			
Кубическая				

# Пространственные группы по Федорову

**Пространственная группа симметрии** - полный набор элементов симметрии кристаллической структуры  
Всего **230** групп.

## Типы пространственных групп:

1. Симморфные - сохранен набор точечных элементов симметрии. Например,  $C_{mm}2$ . Таких групп всего 73.
2. Гемисимморфные - часть или все плоскости заменяются на плоскости скользящего отражения при сохранении простых осей. Например,  $C_{ss}2$ . Таких групп 54.
3. Асимморфные - часть или все плоскости и оси заменены на трансляционные элементы симметрии. Например,  $C_{tc}2_1$ . Таких групп 103.

# План описания кристаллических структур

1. Определение элементов симметрии, типа элементарной ячейки, пространственной группы
2. Расчет числа формульных единиц
3. Определение координационного числа и координационного многогранника
4. Определение типа упаковки, заполненности пустот
5. Расчет рентгеновской плотности
6. Выполнение проекции структуры

# Расчет числа формульных единиц

## Флюорит $\text{CaF}_2$

	В вершинах	На гранях	На ребрах	В объеме	Всего
<b>Ca</b>	$1/8 \cdot 8 = 1$	$1/2 \cdot 6 = 3$	-	-	<b>4</b>
<b>F</b>	-	-	-	<b>8</b>	<b>8</b>

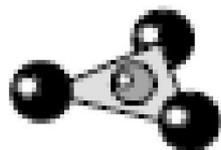
$$Z(\text{Ca}) = 4; Z(\text{F}) = 8; Z(\text{Ca}) : Z(\text{F}) = 4 : 8 = 1 : 2; Z(\text{CaF}_2) = 4$$

## Никелин $\text{NiAs}$

	В вершинах	На гранях	На ребрах	В объеме	Всего
<b>Ni</b>	$1/8 \cdot 8 = 1$	-	$1/4 \cdot 4 = 1$	-	<b>2</b>
<b>As</b>	-	-	-	<b>2</b>	<b>2</b>

$$Z(\text{Ni}) = 2; Z(\text{As}) = 2; Z(\text{Ni}) : Z(\text{As}) = 2 : 2; Z(\text{NiAs}) = 2$$

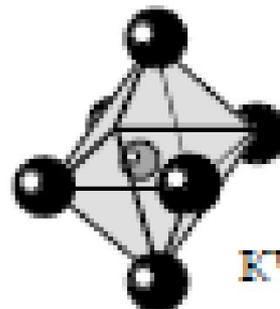
# Определение координационного числа и координационного многогранника



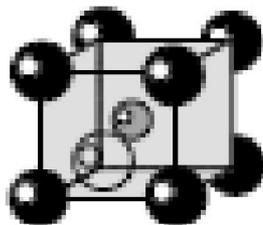
КЧ=3



КЧ=4

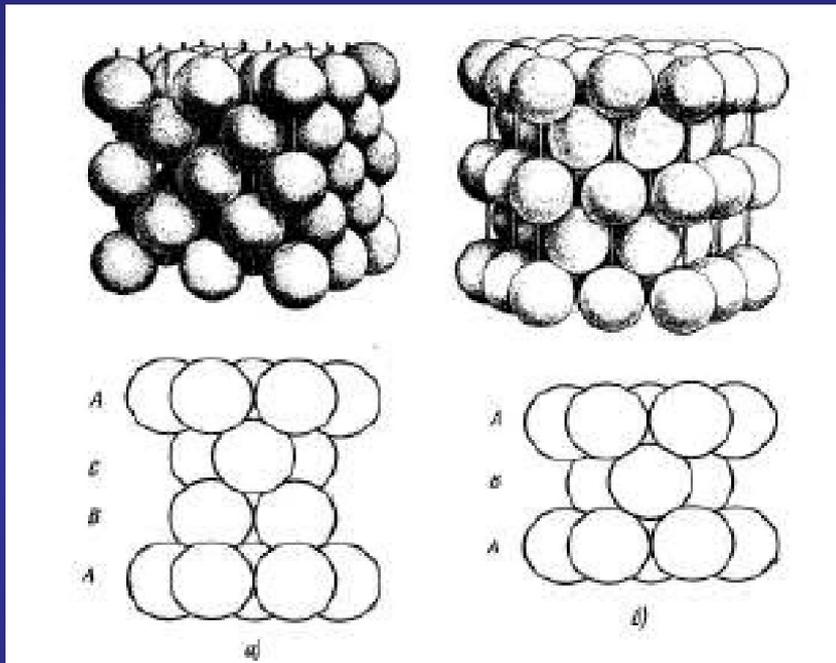


КЧ=6



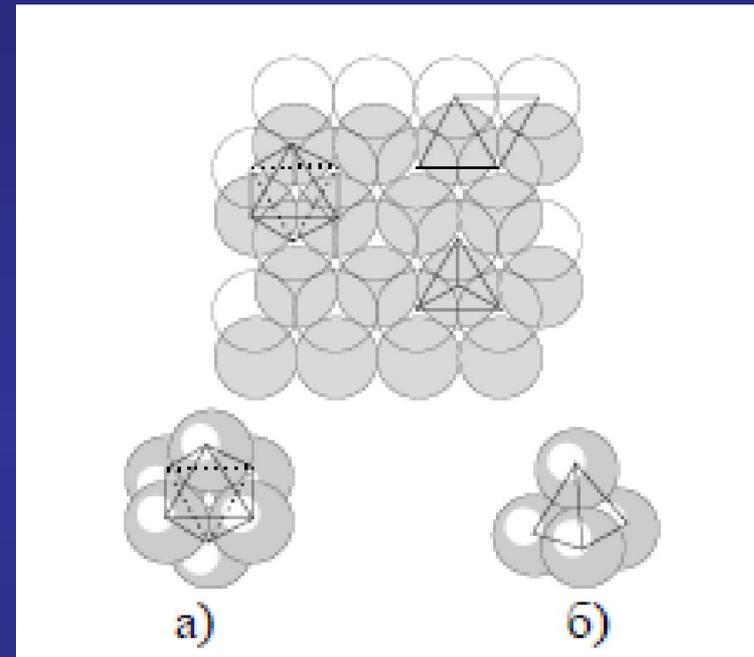
КЧ=8

# Определение типа упаковки, заполненности пустот



Плотнейшие упаковки:

- а) – кубическая (трехслойная)
- б) – гексагональная (двухслойная)



Формирование пустот в плотнейшей упаковке:

- а) – октаэдрическая
- б) – тетраэдрическая

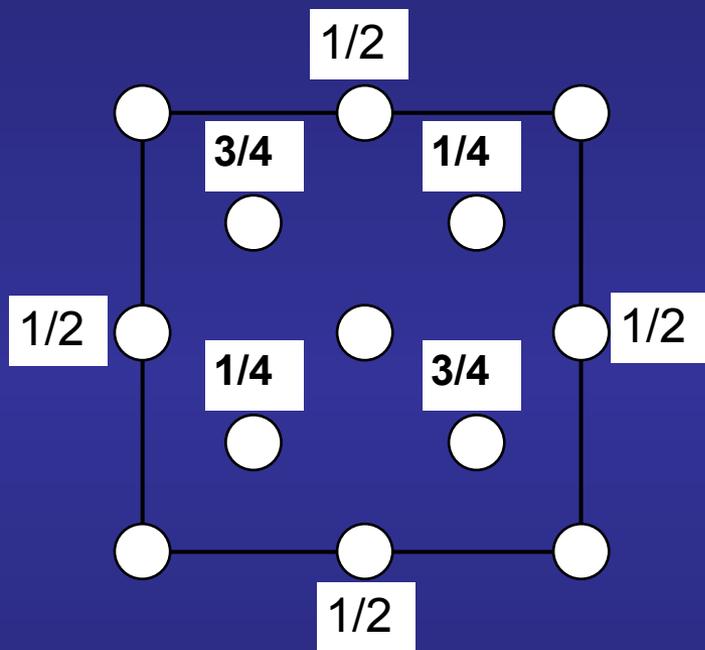
# Расчет рентгеновской ПЛОТНОСТИ

$$\rho = \frac{z \cdot M \cdot A}{V_{э.я}}; z - \text{число формульных частиц соединения,}$$

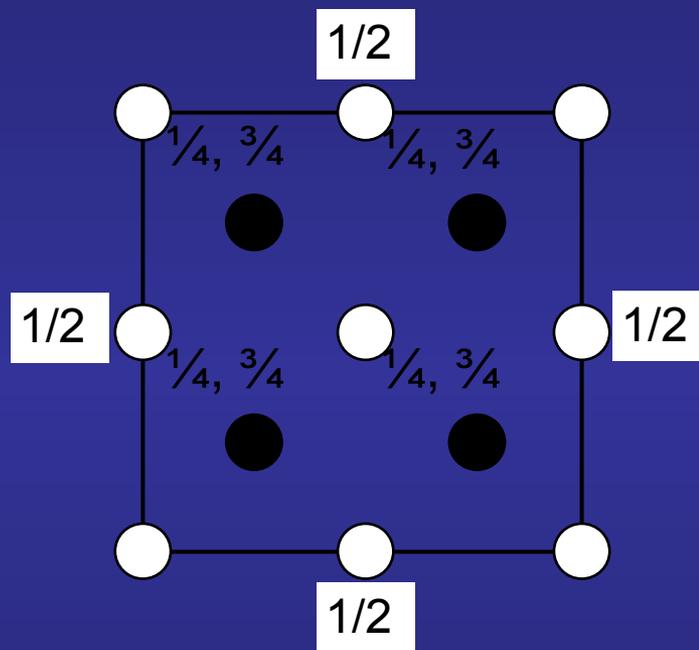
$M$  – молекулярный вес г/моль;  $A$  – пересчетный коэффициент =  $1,66 \cdot 10^{-24}$  моль.;  
 $V_{э.я}$  – объем элементарной ячейки.

Ячейка	Формула для расчета объема элементарной ячейки
Кубическая	$V_k = a^3$
Тетрагональная	$V_m = a^2 \cdot c$
Гексагональная	$V_r = a^2 \cdot c \cdot \sin 120^\circ = a^2 \cdot c \cdot \frac{\sqrt{3}}{2};$
Ромбическая	$V_p = a \cdot b \cdot c$
Ромбоэдрическая	$V_{pз} = a^3 \cdot (1 - \cos \alpha) \cdot \sqrt{1 + 2 \cos \alpha}$
Моноклинная	$V_x = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta$
Триклинная	$V_{тр} = a \cdot b \cdot c \cdot \sqrt{(1 - \cos^2 \alpha + \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma) + 2 \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma}$

# Выполнение проекции структуры



Проекция ячейки  
алмаза C



Проекция ячейки  
флюорита  $\text{CaF}_2$