

**КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА
ШЕВЧЕНКА**

С.О. Алексєєв

СИМЕТРІЯ МОЛЕКУЛ ТА КРИСТАЛІЧНИХ ҐРАТОК

**Методичні рекомендації
для студентів хімічного факультету та ІВТ
Київського національного університету імені Тараса Шевченка**

Київ
2020

УДК

Рецензенти:

Лелюшок С.О. – кандидат хімічних наук, доцент, Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Міхальова О.А. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, Інститут Фізичної Хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України

*Рекомендовано Вченою радою хімічного факультету
Київського національного університету імені Тараса Шевченка
8 вересня 2020 року (протокол №1)*

*Ухвалено науково-методичною радою Київського національного університету
імені Тараса Шевченка XX листопада 2020 року (протокол №X-20/21 н.р.)*

**С.О. Алексєєв. Симетрія молекул та кристалічних ґраток.
Методичні рекомендації. –К.: 2020. – 60 с.**

У методичних рекомендаціях розглянуті базові аспекти явища симетрії у застосуванні до молекул та кристалічних ґраток. Розглянуто елементи та операції симетрії, їх взаємодія та алгоритми знаходження точкових та просторових груп симетрії. Особливої уваги приділено поняттям правильних систем точок та локальної симетрії, та властивостям речовини, що зумовлені симетрією її будови. В кінці розділів надані запитання, приклади та задачі для самопідготовки студентів.

Методичні рекомендації призначені для студентів 2 курсу Київського національного університету імені Тараса Шевченка, які вивчають курс «Кристалохімія». Також може бути рекомендовані для студентів та аспірантів хімічних спеціальностей вищих навчальних закладів.

© **С.О. Алексєєв**

Зміст

Вступ	2
1. Симетрія молекул	4
1.1. Елементи та операції симетрії	4
1.2. Стереографічні проекції	9
1.3. Взаємодія елементів симетрії	14
1.4. Точкові групи симетрії	17
1.5. Правильні системи точок у точкових групах	27
Завдання до розділу 1	30
2. Симетрія кристалічних ґраток	32
2.1. Трансляції та елементарні комірки	32
2.2. Відкриті елементи симетрії	38
2.3. Просторові групи симетрії	42
2.4. Правильні системи точок у кристалах та кристалічні структури	48
Завдання до розділу 2	58
Література	60

ВСТУП

Симетрія є одним з базових принципів самоорганізації матеріальних форм у природі. У широкому сенсі симетрія – це незмінність (інваріантність) певної властивості матерії при її змінах, а у вузькому, геометричному сенсі – властивість об'єкту до самоподібності. Симетрія притаманна матерії на будь-яких ступенях організації, від кварків до складних біологічних та астрономічних об'єктів. Важливою є роль симетрії і на хімічному рівні організації матерії: вона характерна як для молекул, що містять порівняно невелике число атомів, так і для нескінченних ґраток, є основою структури кристалів. Симетрія зумовлює не тільки красиву зовнішню форму кристалів, але і такі на перший погляд не зв'язані між собою властивості речовин, як оптичні, коливальні та ЯМР-спектри, енергетичні рівні електронів у молекулах та кристалічних ґратках, обертання речовиною площини поляризованого світла (оптична активність), дифракцію рентгенівських променів, яка дає змогу встановити структуру кристалічної речовини, різноманітні фізичні властивості кристалу, такі як подвійне променезаломлення, п'єзоелектричний та піроелектричний ефекти, будова супрамолекулярних сполук, форма пор у молекулярних ситах та багато інших.

Розгляд основних аспектів симетрії структури молекул та кристалічних ґраток є критично-важливим для студентів-хіміків в плані розуміння таких дисциплін, як квантова хімія, фізичні методи дослідження структури речовини і власне хімічних предметів, таких як неорганічна хімія, органічна хімія та матеріалознавство. На хімічному факультеті Київського національного університету імені Тараса Шевченка концепція симетрії вивчається в рамках курсу «Кристалохімія». Стандартні підручники з цього предмету націлені в першу чергу на розгляд будови кристалічної ґратки та хімічних закономірностей утворення ґраток різних типів. Ті ж аспекти, що стосуються саме явища симетрії та понять про правильні системи точок та локальну симетрію, викладаються в них досить стисло. Багаторічний досвід викладання кристалохімії на хімічному факультеті Київського національного університету імені Тараса Шевченка показав, що саме ці концепції

сприймаються студентами, особливо тими, що мають недостатню математичну підготовку, досить важко.

Ця методична розробка присвячена розгляду базових аспектів явища симетрії у застосуванні до молекул та кристалічних ґраток. Із застосуванням наочних прикладів розглядаються елементи та операції симетрії, їх взаємодія, алгоритми знаходження точкових та просторових груп симетрії та поняття про правильні системи точок та локальну симетрію. Сподіваюся, що ця методична розробка буде корисною не лише у навчальному процесі, але і стане у нагоді тим студентам, аспірантам та фахівцям, які хочуть швидко освіжити у пам'яті основні аспекти явища симетрії молекул та кристалічних ґраток.

Автор

РОЗДІЛ 1. Симетрія молекул

1.1. Елементи та операції симетрії

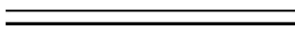
Визначення того, що являє собою явище симетрії, значною мірою залежить від типу об'єктів, до яких воно відноситься. У випадку геометричних фігур, молекул та кристалічних ґраток *симетрія* – це здатність об'єкту до самосуміщення під дією геометричних перетворень.

Для об'єктів скінченного розміру, таких як молекули, плоскі геометричні фігури та багатогранники, ці перетворення можуть полягати в обертанні об'єкта на певний кут навколо певної прямої лінії, дзеркальному відбитті у площині та інших подібних діях. Геометричне перетворення, що приводить до самосуміщення об'єкта, називається *операція симетрії*. Уявні точки, прямі, та площини, по відношенню до яких відбуваються операції симетрії, називаються *елементами симетрії*. Виявляється, що для фігур скінченного розміру різноманітність операцій та елементів симетрії є дуже обмеженою. Існують такі операції симетрії, як *інверсія, відбиття, поворот, та поворот з відбиттям* (або еквівалентний йому поворот з інверсією). Їм відповідають елементи симетрії *центр симетрії, площина симетрії, осі симетрії та дзеркально-поворотні осі симетрії*.

Для позначення елементів симетрії у літературі використовуються дві системи позначень: система Шенфліса та Міжнародна Система. На кресленнях елементи симетрії позначаються спеціальними символами. У таблиці 1 наведені всі елементи симетрії, що можливі у кристалічних ґратках (див. Розділ 2) та їх позначення. Розглянемо елементи та операції симетрії більш детально

Центр симетрії (центр інверсії) – це та особлива точка, через яку можна перевести кожен іншу точку фігури в еквівалентне положення на протилежній стороні від центру. У математичних термінах, якщо розмістити центр симетрії у початку координат (0, 0, 0), то для кожної точки (x, y, z) у фігурі існує еквівалентна точка з координатами (-x, -y, -z). Така дія має назву *інверсія*, є операцією, що відповідає центру симетрії. *Зворотною операцією* називається така операція, яка переводить точки фігури у початкове положення, якщо діяти після даної операції. Операція інверсії зворотна сама собі.

Таблиця 1. Позначення елементів симетрії

Елемент симетрії	Позначення за Шенфлісом	Міжнародне позначення	Символ
Центр симетрії	i	$\bar{1}$	
Площина симетрії	σ	m	
Осі симетрії	C_2	2	
	C_3	3	
	C_4	4	
	C_6	6	
Дзеркально- поворотні осі	$S_3 \equiv C_3 + \sigma_h$	$\bar{6}$	-
	S_4	$\bar{4}$	
	S_6	$\bar{3}$	

Центр симетрії присутній в багатьох високосиметричних фігурах, зокрема у таких плоских багатокутниках, як квадрат та правильний шестикутник (рис 1). Нерідко центр зустрічається разом з іншими елементами - площинами і осями. Прикладом структури, яка не містить інших елементів симетрії крім центру є молекула, показана на рис. 1. Вона схожа на загальмовану (із розташуванням атомів у шаховому порядку) конформацію молекули етану, у якій атоми водню заміщені на атоми X, Y і Z. Осі та площини симетрії тут відсутні, а центр інверсії, що знаходиться посередині зв'язку C–C, переводить атоми C₁, X₁, Y₁ та Z₁ у атоми C₂, X₂, Y₂ та Z₂ відповідно.

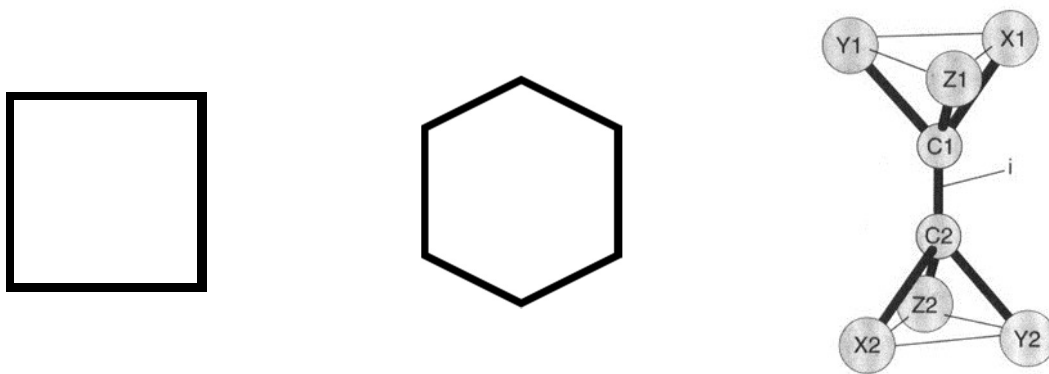


Рис. 1. Об'єкти з центром симетрії

Площина симетрії – це уявна площина, відбиття у якій приводить до еквівалентного дзеркального зображення. На рис. 2 показане розташування площини симетрії у молекулі PCl_2F . Ця площина проходить по лінії зв'язку P–F на рівній відстані від атомів хлору, а їх відбиття у ній зумовлює заміну місць цими атомами. Аналогічно до інверсії, *відбиття*, що є операцією площини симетрії, зворотне самому собі.

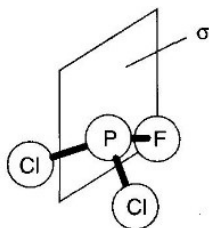


Рис. 2. Молекула з площиною симетрії

Прості або власні *осі симетрії* у системі Шенфліса позначаються символом C_n , де n позначає *порядок осі*. Вісь симетрії – пряма лінія, а її операція - *поворот* навколо осі на кут $360^\circ/n$, що приводить до конфігурації об'єкту, еквівалентній початковій. На рис 3 показані різні прості фігури, у яких присутні осі симетрії C_n ($n = 2 - 4$).

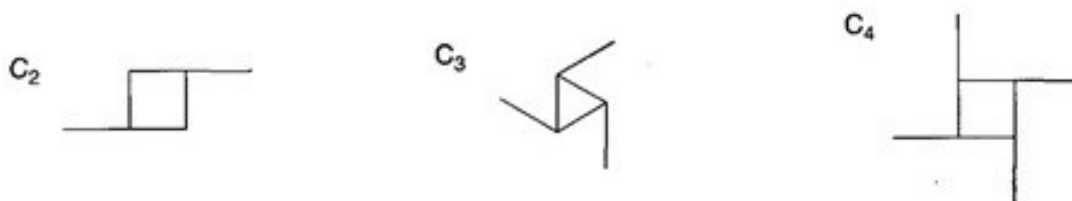


Рис. 3. Фігури з осями симетрії.

Зазначимо, що на відміну від інверсії та відбиття, повернення фігури у початкове положення потребує декількох поворотів навколо осі C_n . Кожен з таких поворотів теж є операцією осі C_n , вони позначаються як C_n^k , де k – ціле число, що визначає кількість поворотів на кут $360^\circ/n$ за годинниковою стрілкою. Так, вісь симетрії C_4 , має операції симетрії C_4^1 , C_4^2 та C_4^3 , що відповідають поворотам на 90° , 180° та 270° градусів відповідно. Фінальним результатом послідовності поворотів є поворот на 360° (який можна позначити як C_n^n), який зумовлює не просто еквівалентну, а ідентичну початковому положенню конфігурацію. Такий поворот або еквівалентна йому дія – нерухомість фігури, являє собою спеціальну операцію симетрії - *ідентичність* (символ E). Така дія можлива для фігури будь-якої форми, оскільки в її результаті фігура лишається у початковому положенні. Тому відповідний ідентичності елемент симетрії – вісь C_1 , у загальному переліку елементів симетрії не розглядається.

Зворотною операцією для повороту за годинниковою стрілкою на кут α є аналогічний йому поворот проти годинникової стрілки (тобто на кут $-\alpha$), або поворот за годинниковою стрілкою до повного оберту (на $360^\circ-\alpha$), іншими словами операцією зворотною до C_n^k є операція C_n^{n-k} .

Належність до осі симетрії сукупності поворотів як операцій зумовлює ще одну важливу особливість осей симетрії - включення ними осей нижчого порядку, порядок яких є дільником порядку головної осі. Так, за наявності у фігури осі C_6 , самосуміщення фігури буде спостерігатися і при повороті довкола неї на $2 \cdot 60 = 120^\circ$ або на $3 \cdot 60 = 180^\circ$ градусів, що відповідає наявності осей C_2 та C_3 відповідно. Такі «включені» осі як окремі елементи симетрії не розглядаються.

Також слід звернути увагу, що у структурах кристалічних ґраток можливі лише осі порядку 2, 3, 4 та 6. Ця властивість зумовлена можливістю заповнення нескінченною площини правильними багатокутниками з відповідною кількістю кутів, тобто такими, що мають відповідні осі. Величина їх зовнішнього кута така, що він ціле число разів входить у кут 360° . У такої фігури, як п'ятикутник, зовнішній кут становить $180-360/5 = 108^\circ$, тому п'ятикутниками площину замостити не можна. Тому поява осі C_5 , наприклад, у геологічній знахідці, вказує

або на її належність до живої природи, або до таких термодинамічно-нерівноважних структур, як квазікристали, або на штучне походження. Для об'єктів, симетрична будова яких не зумовлена трансляційною симетрією кристалічних ґраток (див. розділ 2) обмежень на порядок осі симетрії не існує. Окремим випадком є *вісь нескінченного порядку* C_∞ . Об'єкт, що має таку вісь, самосуміщається при обертанні навколо неї на будь-який довільний кут. Осі C_∞ характерні для тіл обертання, таких як конус, циліндр та сфера та лінійних молекул, таких як H_2 , HCl та CO_2 .

Останній, мабуть найважчий для просторового уявлення різновид елементів симетрії, - *дзеркально-поворотні осі* порядку n (символ за Шенфлісом S_n), які ще називаються «невласні осі обертання». Відповідна ним операція симетрії називається *поворот з відбиттям* і складається з двох елементарних кроків: повороту фігури навколо осі S_n на кут $360^\circ/n$ і відбиття у площині, перпендикулярній до осі.

Дію осі S_4 можна розглянути на прикладі молекули B_2Cl_4 , структуру якої можна представити за допомогою розташування атомів хлору у вершинах квадратної призми, як показано на рисунку 4. Вісь S_4 проходить уздовж хімічного зв'язку B–B.

Розглянемо дію повороту з відбиттям навколо осі за годинниковою стрілкою (операція S_4^1). Перший крок цієї операції - *поворот молекули на 90°* , аналогічний до повороту C_4^1 . Він приводить молекулу у проміжне положення (рис 4В).

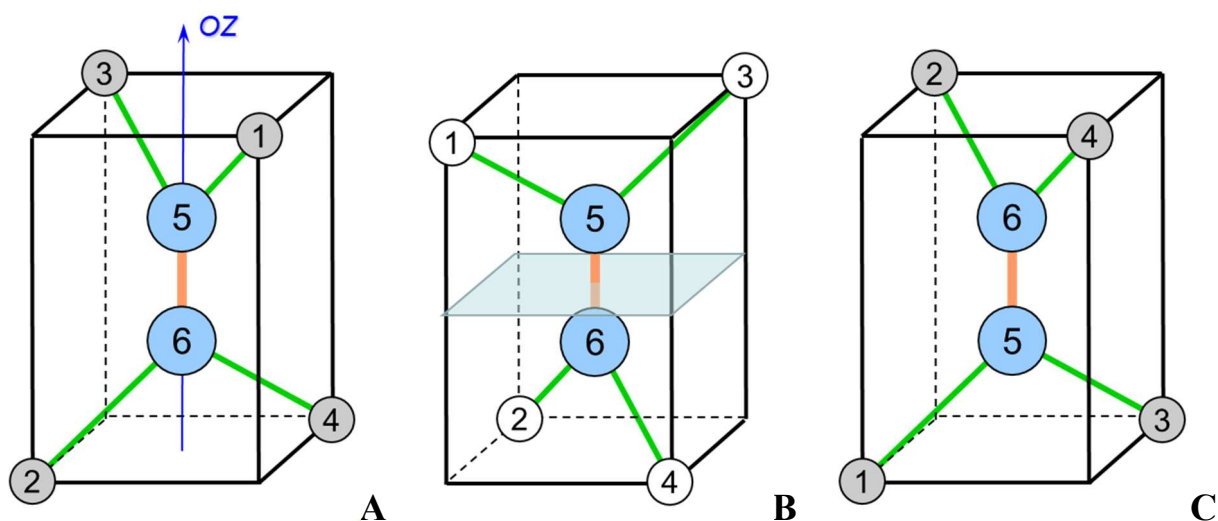


Рис. 4. Дія повороту з відбиттям S_4^1 .

Другий крок – це відбиття у показаній на рис. 4В, площині, що перпендикулярна зв'язку В–В. Результат цієї дії, який привів молекулу B_2Cl_4 до самосуміщення, показано на рис. 4С. Зверніть увагу, що атоми В 5 та 6 помінялися місцями. Послідовна дія операції S_4^1 переміщує атом хлору з позиції 1 послідовно за схемою 1-2-3-4-1. Зворотна до неї операція – поворот з відбиттям на 90° , позначається S_4^3 .

Наявність у молекулі осі S_n парного порядку зумовлює появу збіжної з нею осі $C_{n/2}$. Це можна бачити на прикладі осі S_4 , оскільки притаманна ній операція S_4^2 являє собою поворот C_2 , аналогічно до C_4^2 . Наявність таких «включених» поворотних осей відображається навіть у формі символів, якими позначають осі S_n на кресленнях (Табл. 1). Осі S_n із непарним n за взаємодією своїх операцій зводяться до комбінації осі C_n та перпендикулярної до неї площини, тому в переліку елементів симетрії не вказуються.

Вісь S_1 , по суті, містить у собі тільки відбиття і таким чином еквівалентна площині, а дія осі S_2 ідентична до дії центру симетрії, тобто $S_2 \equiv i$.

Закінчуючи загальний розгляд елементів симетрії, необхідно відмітити наступні важливі особливості. По перше, якщо точка лежить на елементі симетрії, то під його дією вона не рухається (для осей S_n «лежить на» означає на перетині осі та площини, у якій відбувається відбиття). По друге, будь-який симетричний об'єкт скінченного розміру обов'язково містить принаймні одну точку, що належить всім елементам симетрії одночасно (тобто вони в цій точці перетинаються), що є *центром мас* об'єкту. Очевидно, що центр мас лишається нерухомим при дії всіх операцій симетрії.

1.2. Стереографічні проекції

Розгляд дії елементів симетрії та їх взаєморозташування на малюнках, які зображують тривимірні об'єкти, є доволі громіздким і незручним. Набагато зручніше розглядати елементи симетрії на спеціальних кресленнях, які називаються *стереографічні проекції*. Для побудови стереографічної проекції

об'єкт поміщають усередину уявної сфери, що називається *сфера проекції*, таким чином, щоб центр мас об'єкту знаходився у центрі сфери (рис. 5). У сфери обирають північний та південний полюси (N та S відповідно), бажано так, щоб вісь симетрії найвищого порядку (*головна вісь симетрії*) лежала на осі сфери.

Всі елементи симетрії продовжують до перетину із сферою. Одержані при цьому точки (від осей) та лінії (від площин) поєднують із південним полюсом сфери. Відбиток, що отримали у екваторіальній площині, і є стереографічною проекцією елементів симетрії.

Розглянемо принцип побудови стереографічної проекції на прикладі (рис. 5). Нехай деякий симетричний об'єкт, центр мас якого розташований у точці O, має вісь симетрії, що проходить по прямій OA і перетинає сферу проекції в точці a_1 та площину симетрії, що перетинає сферу по дузі BCK. Пряма, що поєднує точку a_1 та південний полюс S перетинає екваторіальну площину у точці a, яка і буде стереографічною проекцією осі OA. Точки, які утворилися на екваторіальній площині при поєднанні південного полюса та дуги BCK, утворюють дугу BMK, яка і буде стереографічною проекцією площини.

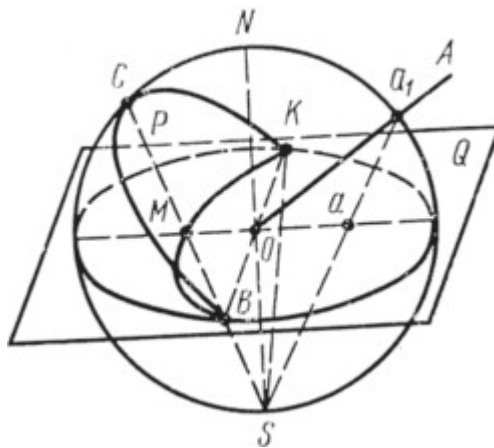


Рис. 5. Побудова стереографічної проекції точки та площини

Примітивізований підхід, який дозволяє зрозуміти, як проходять у просторі нанесені на стереографічну проекцію елементи симетрії, полягає у наступному. Ми уявляємо, що дивимося на сферу проекції з напрямку її північного полюсу і бачимо, де саме на північній півкулі виходять елементи симетрії.

Розглянемо побудову стереографічних проекцій на декількох прикладах.

Молекула амоніаку має головну вісь C_3 і 3 площини симетрії, що проходять через неї по лініям зв'язків N–H (рис. 6). Такі площини, що проходять через головну вісь, називаються *вертикальними площинами* і позначаються σ_v . При побудові стереографічної проекції орієнтуємо головну вісь вертикально по осі сфери, тоді її проекція знаходиться в центрі кола проекції. Вертикальні площини виходять на меридіанах сфери, тому їх проекції мають вигляд прямих ліній.



Рис. 6. Молекула амоніаку та стереографічна проекція її елементів симетрії

Пласка молекула бензолу (рис. 7) має головну вісь C_6 , перпендикулярну до площини молекули, 6 вертикальних площин та центр симетрії. Крім того, у площині молекули лежить площина симетрії, перпендикулярна до головної осі. Ця площина називається *горизонтальною* і позначається σ_h . Також присутні 6 осей C_2 , що лежать у площині молекули і проходять через протилежні атоми вуглецю або протилежні центри зв'язків C–C. На стереографічній проекції горизонтальна площина лежить на екваторіальній площині сфери, тому позначається, як подвійне коло проекції. На це коло виходять кінці осей C_2 . Центр симетрії позначено відповідним символом (коло), а вісь C_6 та вертикальні площини виносяться на проекцію за тим же алгоритмом, що і для амоніаку.



Рис. 7. Молекула бензолу та стереографічна проекція її елементів симетрії

Тетраедрична молекула метану (рис. 8) має такий набір елементів симетрії, як 4 осі C_3 , що проходять по лініям зв'язків C–H, 3 осі S_4 та 6 площин симетрії (рис. 8). Елементи симетрії, притаманні фігурам кубічної сингонії (див. розділ 1.4), розташовані у просторі так, що 4 осі C_3 проходять по головним діагоналям куба, а 3 взаємоперпендикулярні осі C_2 (S_4 або C_4 залежно від типу фігури) - перпендикулярні до його сторін. Ці 3 осі, які легко можна розмістити по Декартовим осям координат, називаються *координатні осі*. При побудові стереографічної проекції вісь OZ проходить по осі сфери проекції, а осі OX та OY – так, як показано на рисунку 8.



Вісь OY направлена від спостерігача

Рис. 8. Молекула метану та стереографічна проекція її елементів симетрії

При цьому осі C_3 похилі, маємо їх проекції всередині кола. Площини симетрії молекули метану проходять по гранним діагоналям куба (рис. 8), через кожну вісь осі S_4 проходить дві, а через кожну C_3 – три площини. Тому дві площини, що проходять через $S_{4(z)}$ бачимо як вертикальні площини, у вигляді прямих ліній, а 4 інші – як похилі, у вигляді дуг.

Сtereoграфічні проекції точок будуються за тим же алгоритмом, що і стереографічні проекції елементів симетрії. Через центр мас та точку проводять пряму лінію, а її перетин із сферою проекції проектують на екваторіальну площину, на схемах сама точка позначається кружечком. Якщо точка знаходиться у нижній півкулі, то спочатку її за допомогою екваторіальної площини відбивають у верхню півкулю, і далі будують проекцію. У такому випадку точку прийнято позначати хрестиком. На рисунку 9 наведені стереографічні проекції атомів H молекул метану та бензолу, структура та елементи симетрії яких показані на рис. 8 та 7 відповідно.

Слід звернути увагу, що атом, що знаходиться в центрі мас, на проекцію нанести принципово неможливо. Точка в центрі проекції позначає атом, що лежить у північній півкулі на головній осі. Крім того, стереографічна проекція точки описує тільки напрямок її радіус вектору у Декартових координатах. Про відстань від центру до точки інформація на стереографічних проекціях відсутня. Наприклад, набори атомів Н та С у молекулі бензолу мають повністю ідентичні стереографічні проекції (рис. 9).



Рис. 9. Стереографічні проекції атомів Н у молекулах метану та бензолу.

Алгоритм побудови стереографічної проекції грані багатогранника наступний (рис. 10). Від центру мас проводять перпендикуляр до грані до перетину із сферою проекції, а одержану точку на сфері проєктують так, як показано на рис. 5. Стереографічна проекція грані аналогічно до стереографічної проекції точки має за недолік неможливість встановити відстань від грані до центру проекції.

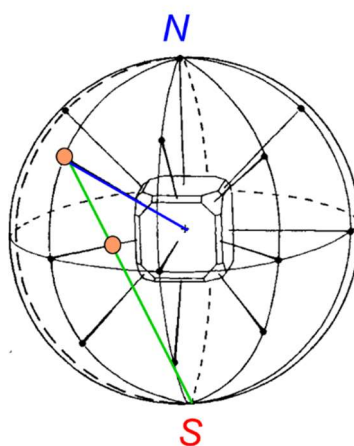


Рис. 10. Побудова стереографічної проекції грані багатогранника.

1.3. Взаємодія елементів симетрії.

Озброєні наочним апаратом стереографічних проекцій, ми можемо без зайвого залучення просторової уяви проілюструвати дію різних операцій симетрії на точку та їх взаємодію між собою. На рисунку 11 показані вісь $C_{2(y)}$ та площина σ_{xz} . Розглянемо їх дію на точку 1 з координатами (x, y, z) , котра не лежить на жодному з елементів симетрії (такі точки називаються точками *загального положення*). Поворот навколо осі $C_{2(y)}$ переносить точку 1 у точку 2 (координати y та z міняють знак, а x лишається сталим), а відбиття у площині σ_{xz} - в точку 3 (координати y та z лишаються сталими, а x міняє знак). Дія ж повороту та відбиття у будь-якій послідовності переносить точку 1 у точку 4 з координатами $(-x, -y, -z)$. Перенесення точки 1 у точку 4 за один крок можна досягти, провівши операцію інверсії.

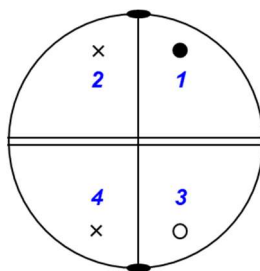


Рис. 11. Дія осі $C_{2(y)}$ та площини σ_{xz} на точку.

Отже, на перетині площини симетрії та перпендикулярної до неї осі C_2 виникає новий елемент симетрії – центр. І це є загальною закономірністю – взаємодія елементів симетрії породжує нові елементи симетрії. Закономірності цієї взаємодії можна описати у вигляді теорем, найважливіші з яких наведені нижче:

Теорема 1. На перетині осі симетрії парного порядку та перпендикулярної до неї площини виникає центр симетрії.

$$C_{2n} + \sigma_h = i$$

До теореми 1 є дві зворотні теореми:

Теорема 1'. На перетині осі симетрії парного порядку та центру симетрії виникає площина симетрії, перпендикулярна до осі.

$$C_{2n} + i = \sigma_h$$

Теорема 1''. На перетині площини симетрії та центру симетрії виникає вісь C_2 , перпендикулярна до площини.

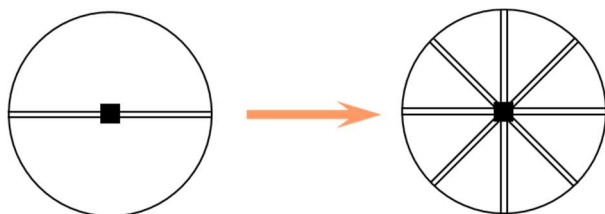
$$\sigma + i = C_2(\perp)$$

Теорема 2. Центр симетрії перетворює вісь непарного порядку C_n у дзеркально-поворотну вісь, порядок якої вдвічі більший за порядок вихідної осі.

$$C_3 + i = S_6$$

Твердженням, що є зворотним до теореми 2, є висновок, що осі S_n , для яких число n ділиться на 2, але не ділиться на 4, мають інверсію, як одну з притаманних ним операцій симетрії. Центр симетрії, який при цьому утворюється, звичайно позначають на стереографічних проекціях, як окремий елемент симетрії.

Теорема 3. Якщо через вісь симетрії C_n проходить площина, то таких площин n штук, а кут між ними дорівнює $\theta = 360/2n$.



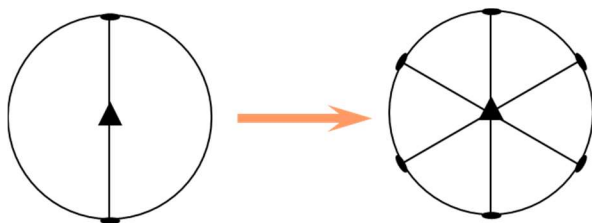
$$C_n + \sigma_v = n\sigma_v$$

Зворотна теорема до теореми 3 формулюється так:

Теорема 3'. На перетині двох площин симетрії виникає вісь симетрії, порядок якої становить $n = 360/2\theta$.

$$\sigma + \sigma = C_n \quad (n = 360/2\theta)$$

Теорема 4. Якщо перпендикулярно до осі C_n проходить вісь C_2 , таких осей C_2 n штук, а кут між ними дорівнює половині кута поворота для осі C_n : $\theta = 360/2n$.



$$C_n + C_2(\perp) = nC_2(\perp)$$

Зворотна теорема до теореми 4 (*Теорема 4'*): якщо перетинаються дві осі C_2 , перпендикулярно до них проходить вісь симетрії з кутом поворота, що дорівнює подвоєному куту між осями C_2 : $n = 360/2\theta$.

$$C_2 + C_2 = C_n (\perp), n = 360/2\theta$$

Перелік теорем та послідовність їх нумерації варіюється від підручника до підручника. Так чи інакше, наведений вище перелік досить повно відображає загальну сутність того, як взаємодіють елементи симетрії. Строге доведення теорем найзручніше проводити при представленні операцій симетрії у матричній формі, що виходить за межі даної методичної розробки.

Існування теорем показує, що наявність певної комбінації елементів симетрії у фігури зумовлює утворення нових елементів симетрії, тип та положення яких можна встановити за теоремами. При цьому також важливо не забувати, що всі елементи симетрії перетинаються у центрі мас фігури і можуть діяти один на одній, так само, як вони діють на точки. Приклад знаходження повної комбінації елементів симетрії фігури за частковим набором на основі їх прямої взаємодії між собою та теорем проілюстровано на рис. 12.

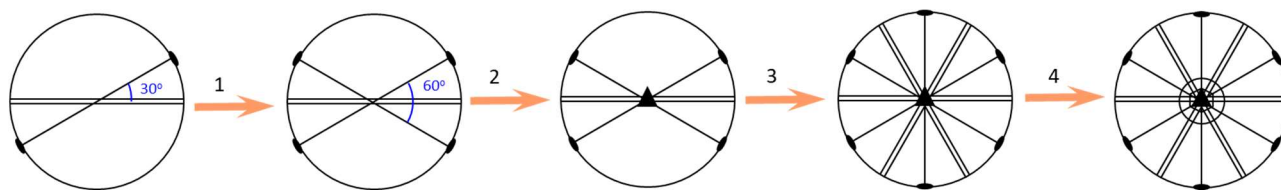


Рис. 12. Послідовна взаємодія елементів симетрії.

На 1-му кроці за рахунок відбиття у площині утворюється друга вісь C_2 , на 2-му за теоремою 4' з'являється вертикальна вісь C_3 , на 3-му за теоремами 3 та 4 виникають набори вертикальних площин та горизонтальних осей C_2 , а на 4-му за теоремою 1 з'являється центр, а вісь C_3 за теоремою 2 перетворюється на S_6 . Далі вся взаємодія елементів симетрії зводиться до їх перетворення один в одній, нові елементи не утворюються.

Слід також звернути увагу, що досить часто взаємодія елементів симетрії приводить до утворення осей C_∞ . Таке, наприклад, може відбутися, якщо дві площини або дві осі C_2 , перетинаються під таким кутом, що 2θ не є цілою часткою повного оберту 360° .

1.4. Точкові групи симетрії

Як було проілюстровано вище, наявність у фігури певного набору елементів симетрії зумовлює появу нових елементів і кінець-кінцем утворюється така їх комбінація, у якій нові елементи вже не утворюється. Повна комбінація елементів симетрії фігури скінченного розміру називається *точкова група симетрії*.

Існуючі точкові групи можуть бути класифіковані на 3 категорії, за ознакою наявності осей вищого ($n > 2$) порядку. За їх відсутності фігура відноситься до нижчої категорії симетрії, якщо така вісь одна – до середньої, а якщо їх декілька – до вищої.

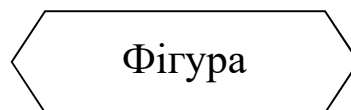
Набір елементів симетрії, які можуть зустрічатися у кристалічних ґратках, досить невеликий. Це центр, площини, поворотні осі порядку C_2 , C_3 , C_4 та C_6 та дзеркально-поворотні осі S_4 та S_6 . У межах цього набору можливо лише 32 точкові групи, які називають *кристалографічними*. Алгоритм їх знаходження описано на рис. 13, а стереографічні проекції всіх елементів симетрії наведено на рис. 14. За базовими елементами симетрії кристалографічні групи розділяються на 7 *сингоній*.

Розглянемо знаходження точкових груп на прикладі декількох симетричних молекул, структури яких показані на рис. 15.



Рис. 15. Структури молекул.

Молекула води не містить осей вищого порядку, отже відноситься до нижчої категорії симетрії. Вісь C_2 - лише одна, символ точкової групи позначається як C_2 . Горизонтальних (перпендикулярних до головної осі) площин немає, а вертикальні (проходять по головній осі) – є. Маємо символ C_{2v} .



Фігура

C_n або S_n
 $n > 2$

Немає

Одна

Декілька

Нижча
категорія

Середня
категорія

Вища категорія
(для кристалів $4C_3$)

$C_2 - ?$

$nC_2 \perp C_n - ?$

$3C_4 - ?$

Ні

Так

Ні

Так

Ні

Так

$\sigma - ?$

$\sigma - ?$

Ні

Так

Ні

Так

T

i - ?

O

Oh

Ні

Так

Ні

Так

Td

Th

$\sigma_h - ?$

$\sigma_h - ?$

Ні

Так

Ні

Так

$\sigma_v - ?$

$\sigma_v - ?$

Ні

Так

Ні

Так

$C_n (S_n)$

C_{nv}

D_n

D_{nd}

C_{nh}

D_{nh}

C_1 – нічого
 C_s – площина
 C_i – центр інверсії

C_2, D_2
(див. середню
категорію)

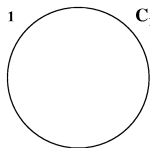
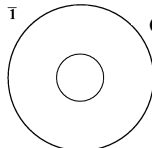
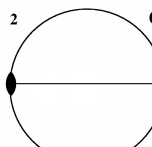
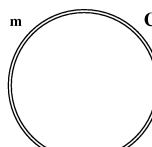
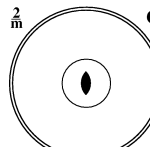
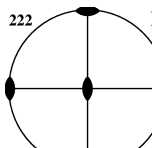
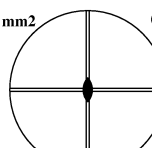
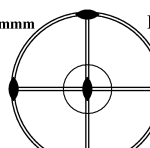
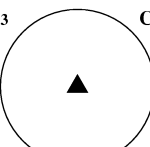
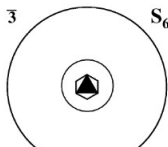
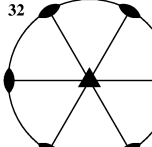
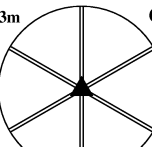
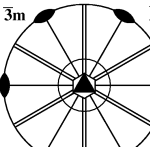
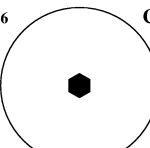
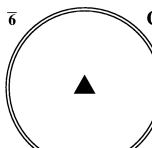
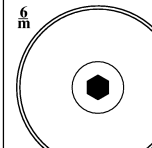
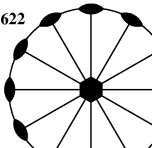
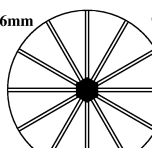
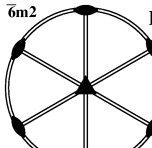
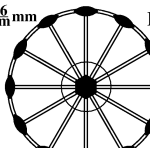
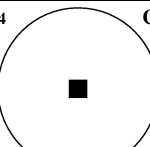
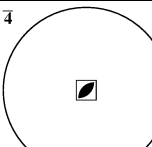
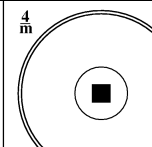
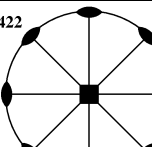
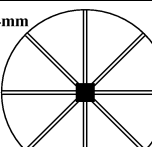
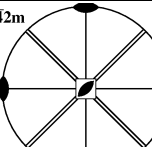
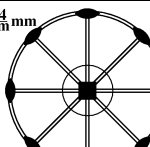
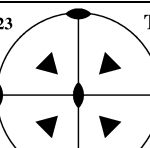
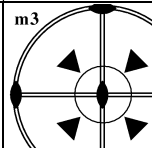
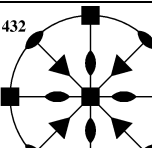
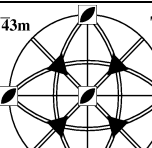
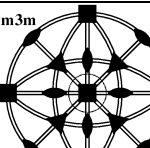
Категорія	Сингонія	Клас						
		Примітивний	Інверсійно-примітивний	Центральний	Аксіальний	Планальний	Інверсійно-планальний	Аксіально-центральный
Нижча	Триклінна	1 	$\bar{1}$ 					
	Моноклінна				2 	m 		$\frac{2}{m}$ 
	Ромбічна				222 	mm2 		mmm 
Середня	Тригональна	3 	$\bar{3}$ 		32 	3m 		$\bar{3}m$ 
	Гексагональна	6 	$\bar{6}$ 	$\frac{6}{m}$ 	622 	6mm 	$\frac{6}{m}2$ 	$\frac{6}{m}mm$ 
	Тетрагональна	4 	$\bar{4}$ 	$\frac{4}{m}$ 	422 	4mm 	$\frac{4}{m}2$ 	$\frac{4}{m}mm$ 
Вища	Кубічна	23 		m3 	432 	$\frac{4}{m}3m$ 		m3m 

Рис. 14. Стереографічні проекції 32 кристалографічних точкових груп.

Молекула бензолу має єдину головну вісь C_6 (перпендикулярно до площини молекули), вона відноситься до середньої категорії. Є 6 осей C_2 , перпендикулярних головній осі (проходять через центр молекули та атоми Н або середини зв'язків С–С) - символ точкової групи позначається як D_6 . У площині молекули проходить горизонтальна площина, символ – D_{6h} .

Молекула метану має 4 осі C_3 , що проходять по лініям зв'язків С–Н, вона відноситься до вищої категорії. Осей C_4 немає - символ точкової групи позначається як Т. Центру інверсії немає, але є площини – T_d . Елементи симетрії точкових груп кубічної сингонії розташовують на стереографічній проекції так, щоб осі C_2 (S_4 або C_4) проходили по осям координат.

Молекула B_2Cl_4 , (рис. 4) має вісь S_4 по лінії зв'язку В–В, вона відноситься до середньої категорії. Перпендикулярно до S_4 проходять осі C_2 , тому символ D_2 (вісь S_4 включає в себе C_2). Горизонтальної площини нема, але є вертикальні. Маємо D_{2d} .

Некристалографічних груп симетрії існує нескінченна кількість, однак визначати їх можна за тими ж базовими принципами, що і кристалографічні. Некристалографічні групи розділяються на ті, що мають осі C_∞ (граничні типи симетрії), та ті, що їх не мають.

Некристалографічні групи без осей C_∞ існують у середній та вищій категорії симетрії. Групи середньої категорії позначаються символами C_n , C_{nv} , C_{nh} , D_n , D_{nd} та D_{nh} і є дуже схожими на аналогічні кристалографічні групи, їх можлива нескінченна кількість, оскільки порядок осі може бути будь-яким натуральним числом. Наприклад, 14-гранна склянка (гранчак) відноситься до точкової групи C_{14v} .

Утворення груп D_n , D_{nd} та D_{nh} у різних конформаціях етану та фєроцену, що утворюються при обертанні частин цих молекул навколо їх осі, представлено на рис. 16.

У вищій категорії симетрії є лише 2 некристалографічні групи без осей нескінченного порядку: I та I_h . Для цих груп характерні осі 5-го порядку, їх повний перелік елементів симетрії:

$$I_h : 6S_{10}, 10S_6, 15C_2, 30\sigma, i;$$

$$I : 6C_5, 10C_3, 15C_2 ;$$

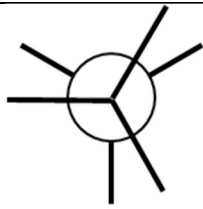
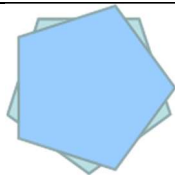
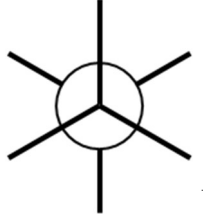
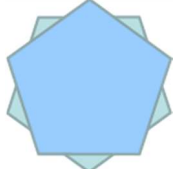
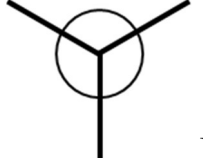
Конформація	Елементи симетрії	Етан	Фероцен
Скошена	Група D_n C_n та nC_2	 D_3	 D_5
Загальмована	Групи D_{nd} S_{2n} , nC_2 та $n\sigma_v$	 D_{3d}	 D_{5d}
Затінена	Група D_{nh} C_n , nC_2 та σ_h	 D_{3h}	 D_{5h}

Рис. 16. Елементи точкових груп D_n , D_{nd} та D_{nh} та форма молекул, що відносяться до цих груп (вигляд згори).

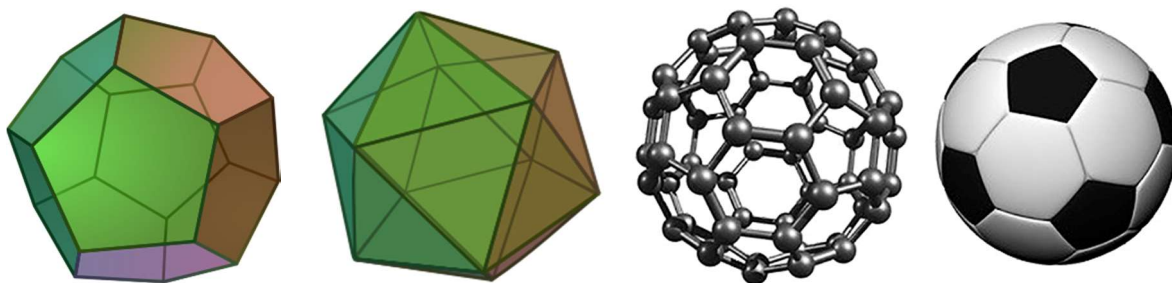


Рис. 17. Додекаедр, ікосаедр, фулерен C_{60} та футбольний м'яч.

Точкова група I_h характерна для таких правильних багатогранників, як додекаедр та ікосаедр, а також молекул додекаедрану та фулерену C_{60} (рис. 17), що своєю формою нагадує футбольний м'яч. Група I є подібною до групи I_h , але без площин симетрії. Співвідношення між цими групами таке ж, як між групами T і T_h та групами O і O_h .

Групи з осями C_∞ (граничні типи симетрії) відносяться до середньої та вищої категорій. Граничні типи середньої категорії та їх геометричні образи представлені

на рис. 18. До вищої категорії відноситься лише 2 граничні типи симетрії K та K_h , що являють собою сферу, кожна точка поверхні якої обертається та нерухому сферу.

Молекули та нерухомі геометричні фігури можуть відноситися лише до таких граничних типів як $C_{\infty v}$ (лінійні молекули HCl , HCN), $D_{\infty h}$ (лінійні молекули H_2 , CO_2) та K_h (сферично-симетричні одноатомні молекули інертних газів He , Ne , $Ar...$).

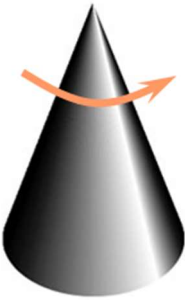
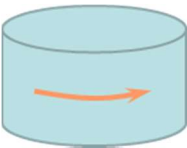
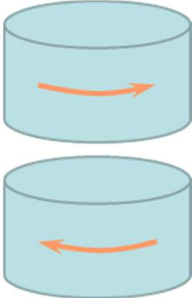
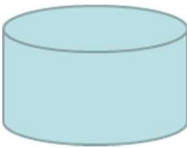
C_{∞}	$C_{\infty v}$	$C_{\infty h}$	D_{∞}	$D_{\infty h}$
				
<i>Конус, що обертається</i>	<i>Нерухомий конус</i>	<i>Циліндр, що обертається</i>	<i>2 циліндри, що обертаються у протилежні боки</i>	<i>Нерухомий циліндр</i>

Рис. 18. Граничні типи симетрії середньої категорії.

Символіка Шенфліса, яку ми переважно використовуємо у першому розділі цієї методичної розробки, є досить зручною для позначення точкових груп. Однак для просторових груп симетрії, якими описуються кристалічні ґратки, вона є менш інформативною, тому для них найчастіше використовують Міжнародну символіку.

При побудові міжнародного символу необхідно враховувати, що він фактично складається з трьох позицій, а розташування у цих позиціях потрібних елементів симетрії однозначно дозволяє відтворити точкову групу за допомогою теорем. Комбінація «головна вісь + горизонтальна площина» записується в одній позиції символу, у вигляді дробу. Крім того, у міжнародній символіці площини важливіші за осі другого порядку, а замість дзеркально-поворотних осей використовуються інверсійні осі. Операція симетрії для інверсійної осі – поворот з

інверсією, а відповідні елементи симетрії збігаються із наступними елементами системи Шенфліса: $\bar{3} = S_6$, $\bar{4} = S_4$, $\bar{6} = S_3 = C_3 + \sigma_h$ (також див. табл. 1).

Правила побудови міжнародних символів дещо відрізняються для різних категорій симетрії. Для нижчої категорії кожна позиція символу відповідає елементу симетрії, що відноситься (для осі – «проходить по», для площини – «перпендикулярна до») до осей координат OX , OY та OZ . На рисунку 19 наведені стереографічні проекції, позначення за Шенфлісом та розшифровка міжнародних позначень деяких груп нижчої категорії. Так, у символі **mm2** літери відповідають послідовно σ_{yz} , σ_{xz} та C_2 , символ **2/m** означає $C_2 + \sigma_h$ (на малюнку C_2 розташоване по напрямку OX), а символ **mmm** для групи D_{2h} вказує на наявність площин σ_{yz} , σ_{xz} та σ_{xy} , які зумовлюють появу всіх інших елементів симетрії.

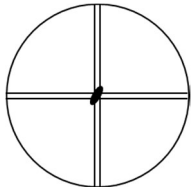
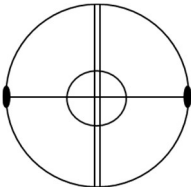
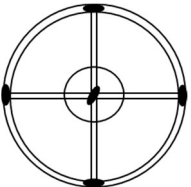
C_{2v}	C_{2h}	D_{2h}									
											
<table border="1"><tr><td>m</td><td>m</td><td>2</td></tr></table>	m	m	2	<table border="1"><tr><td>$\frac{2}{m}$</td><td></td><td></td></tr></table>	$\frac{2}{m}$			<table border="1"><tr><td>m</td><td>m</td><td>m</td></tr></table>	m	m	m
m	m	2									
$\frac{2}{m}$											
m	m	m									

Рис. 19. Розшифровка міжнародних символів точкових груп нижчої категорії.

У середній категорії на першій позиції символу знаходиться головний елемент симетрії (вісь або її комбінація із горизонтальною площиною), на другій – координатний елемент (відноситься до осі OX), на третій – діагональний елемент (тільки тоді, якщо він не є симетрично-еквівалентним координатному елементу). Так, символ **32** для точкової групи D_3 вказує на наявність осі C_3 та перпендикулярних до неї еквівалентних осей C_2 , обраних як координатні. Для точкової групи D_{4h} символ **4/mmm** вказує на комбінацію $C_4 + \sigma_h$ ($4/m$), координатні та діагональні площини. Наявність двох літер **m** підкреслює, що хоча координатні та діагональні площини пов'язані теоремою 3, вони нееквівалентні: координатні проходять перпендикулярно сторонам квадрата (позначки осі), а діагональні – через його вершини.

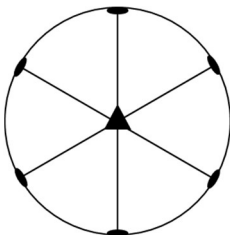
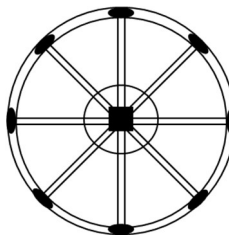
D_3 	D_{4h} 						
<table><tr><td>3</td><td>2</td><td></td></tr></table>	3	2		<table><tr><td>$\frac{4}{m}$</td><td>m</td><td>m</td></tr></table>	$\frac{4}{m}$	m	m
3	2						
$\frac{4}{m}$	m	m					

Рис. 20. Розшифровка міжнародних символів точкових груп середньої категорії.

Побудова міжнародних символів точкових груп симетрії кубічної сингонії пов'язана із просторовим розташуванням відповідних елементів симетрії. Для всіх груп кубічної сингонії координатні елементи розташовані по осям, що перпендикулярні сторонам куба, осі C_3 – по головним діагоналям, а діагональні елементи – по граням діагоналям куба. У міжнародному символі на першій позиції знаходиться символ координатного елементу, на другій – цифра «3», що вказує на осі 3-го порядку, а на останній – символ діагонального елементу. Так, міжнародне позначення точкової групи O_h , що характерна для правильних куба та октаедра, має вигляд **$m\bar{3}m$** . Наявність координатної та діагональної площин за теоремою 3' продукує вісь 4-го порядку, а осі C_3 розмножують її та площини по всім осям координат.

Назва «точкові групи симетрії» напряму пов'язана із таким розділом математики, як теорія груп. Група – це один з видів математичних множин.

Множина – це набір елементів, пов'язаних певною спільною ознакою. Множину утворюють, наприклад, всі студенти 1-ї групи вашого курсу, або всі зірки спектрального класу O у галактиці Альфа Центавра, або всі дійсні числа, або всі операції симетрії, що належать певній точковій групі.

Група – це множина, що має наступний набір властивостей. Нехай $A, B, C \dots$ - елементи групи. Для цих елементів задано операцію «множення», $\times$.

1. При множенні елементів групи завжди утворюється елемент групи

$$A \times B = C$$

При цьому виконується розподільчий закон:

$$(A \times B) \times C = A \times (B \times C)$$

Перемісний закон виконується не завжди.

$$A \times B = B \times A \quad \text{або} \quad A \times B \neq B \times A$$

Якщо перемісний закон виконується для всіх елементів групи, така група називається *Абелева група*:

2. У групі існує *єдиничний елемент* E .

Властивість цього елементу така, що для кожного елементу групи вірно:

$$A \times E = E \times A = A$$

3. Для кожного елемента групи A існує *зворотній елемент* A^{-1} . Для нього:

$$A \times A^{-1} = A^{-1} \times A = E$$

Кількість елементів у групі називається *порядок групи* і звичайно позначається літерою h . Порядок групи може бути натуральним числом або нескінченністю.

Підгрупою називається така група, всі елементи якої належать до даної групи. За визначенням підгрупами будь-якої групи є вона сама та її єдиничний елемент, що можна розглядати як групу з $h = 1$.

Виявляється, що елементами точкових груп симетрії є їх операції симетрії. Результатом їх множення є результат їх послідовної дії:

$$A \times B = C$$

причому B – це елемент, що діє першим, а A – елемент, що діє другим. Так, приклад, проілюстрований на рис. 11 можна записати як:

$$C_{2(y)} \cdot \sigma_{xz} = \sigma_{xz} \cdot C_{2(y)} = i.$$

Єдиничним елементом будь-якої точкової групи є операція ідентичності.

Для повного набору операцій симетрії точкової групи можна скласти їх *таблицю множення*, яка ще має назву *квадрат Кейлі*. Розглянемо знаходження такої таблиці на прикладі точкової групи C_{3v} , стереографічна проекція елементів симетрії якої наведена на рис. 21. Ця група складається з таких операцій симетрії, як ідентичність (E), 2 повороти навколо осі 3-го порядку (C_3^1 та C_3^2) та 3 відбиття у площинах (σ_1 , σ_2 та σ_3). Для знаходження добутоків операцій розглянемо їх дію на точку загального положення (тобто таку, що не лежить на жодному з елементів

симетрії). Ці добутки наведені у таблиці 2: результат у клітинці є добутком операцій, що знаходяться у перших позиціях відповідного рядка та стовпчика. Так для відміченої колом клітинки:

$$C_3^1 \cdot \sigma_1 = \sigma_2$$

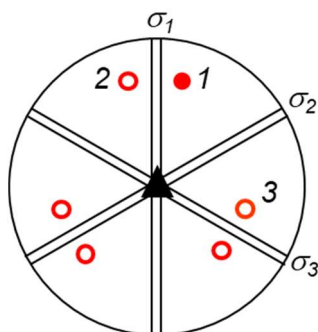


Рис. 21. Стереографічна проекція елементів симетрії точкової групи C_{3v} .

Таблиця 2. Таблиця множення операцій симетрії точкової групи C_{3v} .

E	C_3^1	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
C_3^1	C_3^2	E	σ_2	σ_3	σ_1
C_3^2	E	C_3^1	σ_3	σ_1	σ_2
σ_1	σ_3	σ_2	E	C_3^2	C_3^1
σ_2	σ_1	σ_3	C_3^1	E	C_3^2
σ_3	σ_2	σ_1	C_3^2	C_3^1	E

Для одержання результату множення спочатку діємо на стартову точку 1 операцією σ_1 (що іде другою у добутку), а на одержану точку 2 діємо операцією C_3^1 (перша в добутку). Маємо точку 3, яку можна одержати з точки 1 дією операції σ_2 . Зверніть увагу, що $\sigma_1 \cdot C_3^1 = \sigma_3$, тобто група C_{3v} – не Абелева.

Кристалографічні точкові групи, стереографічні проекції яких наведені на рис. 14, утворюють певну ієрархію (рис. 22), у якій найбільш симетричними групами є O_h та D_{6h} . Зверніть увагу, що всі групи, що відносяться до даної сингонії, є підгрупами точкової групи її планаксiального ступеню симетрії.

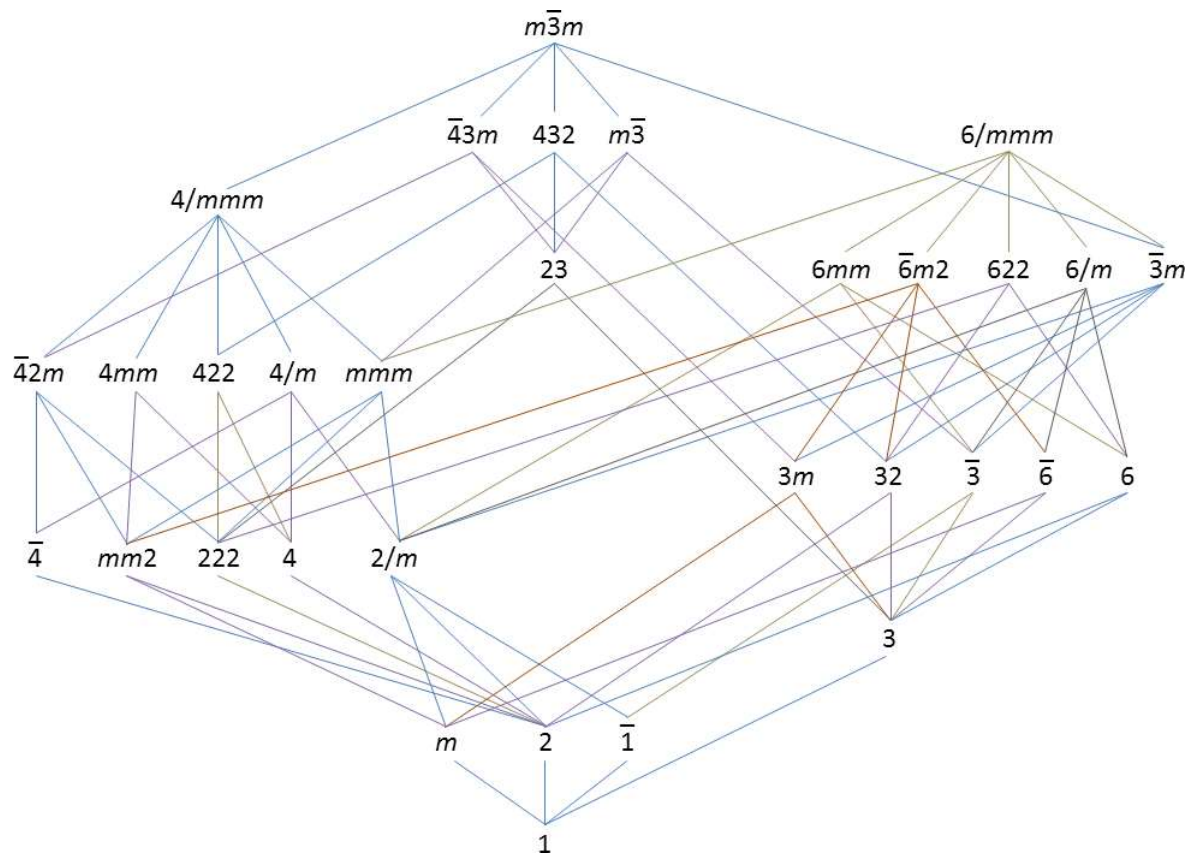


Рис. 22. Ієрархія точкових груп.

1.5. Правильні системи точок у точкових групах

Правильною системою точок називається такий набір точок, який утворюється з даної точки при дії всіх елементів симетрії, притаманних фігурі. Точки, що відносяться до однієї правильної системи, називаються *симетрично-еквівалентними*. Кількість точок у правильній системі (*кратність точки, k*) залежить від того, як розташована точка правильної системи відносно елементів симетрії.

Якщо точка не лежить на жодному з елементів симетрії, то вона називається *точка загального положення*. Такі точки утворюють *загальну правильну систему*. При побудові креслень та ілюстрацій бажано не розташовувати точки загального положення на рівній відстані від елементів симетрії, оскільки симетрія одержаної при цьому комбінації точок нерідко є вищою за симетрію точкової групи.

Якщо точка лежить на перетині певних (не всіх) елементів симетрії, така точка називається *точка окремого положення*, а якщо на перетині всіх елементів симетрії – *точка спеціального положення*.

Повна комбінація елементів симетрії, що перетинається у точці окремого положення, утворює точкову групу. Ця точкова група називається *симетрія позиції точки* і, очевидно, є підгрупою точкової групи симетрії всієї фігури. Можливі симетрії позиції точок окремого положення – це виключно групи примітивного та планального ступеню симетрії нижчої та середньої категорії (рис. 14) та група C_2 . Очевидно, що симетрія позиції точки спеціального положення відповідає симетрії всієї точкової групи, а симетрія позиції точки загального положення – C_1 .

Кількість варіантів можливих симетрій позицій значно менша у порівнянні із кількістю підгруп точкової групи. Так, підгрупами точкової групи T_d є: T_d , T , C_{3v} , C_3 , D_{2d} , S_4 , D_2 , C_{2v} , C_2 , C_s та C_1 . Симетріями позиції серед них можуть бути тільки групи T_d , C_{3v} , C_{2v} , C_s та C_1 , розташування відповідних точок показано на рис. 23.

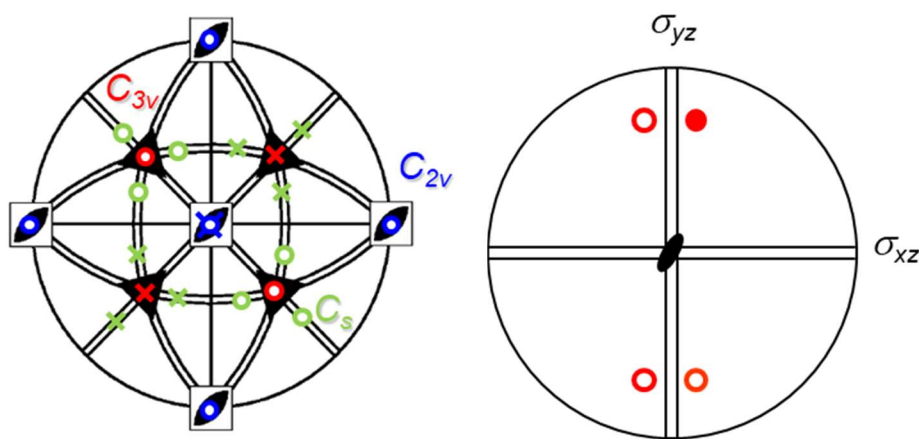


Рис. 23. Правильні системи точок з симетріями позицій C_{3v} , C_{2v} та C_s у точковій групі T_d та загальна правильна система у точковій групі C_{2v} .

Кратність точки загального положення дорівнює кількості операцій симетрії у точковій групі, тобто порядку групи. Так, порядок точкової групи C_{2v} дорівнює 4, оскільки вона має 4 операції симетрії (E , $C_{2(z)}$, σ_{xz} та σ_{yz}). Ці операції розмножують точку загального положення на 4 точки (рис. 23), дія кожної з вказаних операцій на стартову точку зумовлює утворенню певної точки правильної системи; співвіднесення між точками та операціями читачі можуть зробити самостійно.

Як було показано вище, у разі, якщо точка знаходиться на елементі симетрії, то вона лишається нерухомою при його дії. Це ж вірно і для комбінації елементів

симетрії. Тому для точки окремого положення кратність можна розрахувати, як відношення порядків точкової групи та симетрії позиції:

$$k = \frac{h_{\text{т.гр.}}}{h_{\text{сим.поз.}}}$$

При цьому кратність точки спеціального положення завжди дорівнює 1.

Використаємо цю формулу для встановлення порядку групи T_d . Кратність точки з симетрією позиції C_{2v} становить 6 (рис. 23), а порядок групи C_{2v} – 4. Отже, маємо: $h(T_d) = k \cdot h(C_{2v}) = 6 \cdot 4 = 24$. Ту ж відповідь можна отримати, подіавши на точку загального положення всіма операціями групи T_d . Дійсно, група має ідентичність (E), 8 поворотів C_3 (C_3^1 та C_3^2 в кожній з осей C_3), 6 поворотів з відбиттям S_4 (S_4^1 та S_4^3 в кожній з осей S_4), 3 повороти C_2 ($\equiv S_4^2$) та 6 відбиттів у площинах.

Поняття про правильні системи точок важливе для розуміння ряду спектральних властивостей молекул. Так, метод спектроскопії ядерного магнітного резонансу (ЯМР) на ядрах ^1H дозволяє розрізнити атоми водню, що мають різне хімічне оточення, а інтенсивність цих сигналів пропорційна кількості атомів водню. На рисунку 24 наведені формули ізомерів дихлорбензолу. ^1H -ЯМР спектр орто-ізомеру має 2 сигнали, інтенсивності яких відносяться як 1:1, спектр мета-ізомеру – три сигнали 1:2:1, а спектр пара-ізомеру – лише 1 сигнал¹.

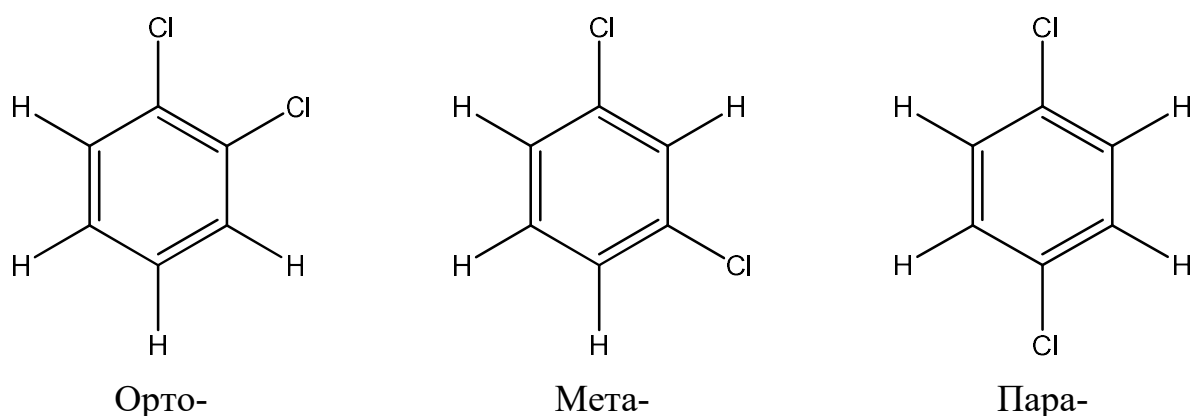
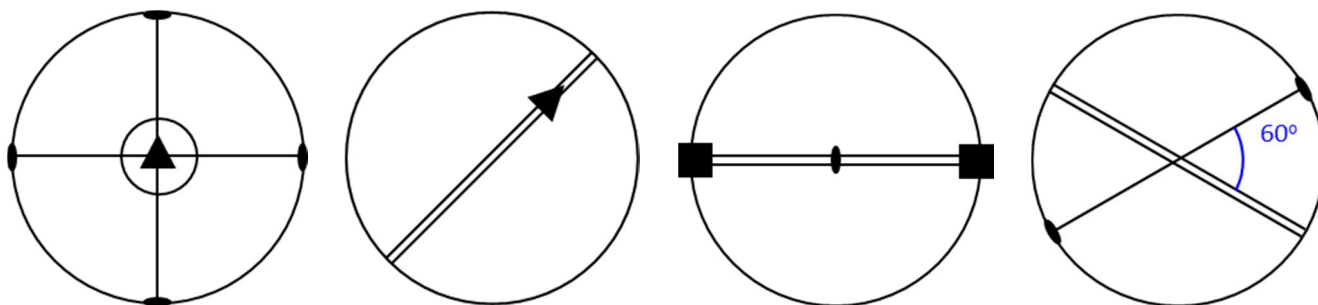


Рис. 24. Ізомери дихлорбензолу.

¹ Насправді, спектри ізомерів дихлорбензолу складніші, оскільки на їх форму впливає додатковий ефект – розщеплення сигналів на сусідніх атомах H.

Завдання до розділу 1

1. Дайте визначення та приклади елементів та операцій симетрії.
2. Які операції симетрії відповідають таким елементам: $C_{4(y)}$, $S_{6(z)}$, i , σ_{xz} .
3. Які елементи симетрії можуть зустрічатися у структурах кристалічних ґраток. Чому в цих структурах не можуть зустрічатися інші елементи?
4. Наведіть приклади об'єктів, що мають такі набори елементів симетрії (і ніяких інших елементів): а) Вісь C_4 ; б) Вісь C_3 та 3 перпендикулярні до неї осі C_2 ; в) Вісь C_6 , перпендикулярну до неї площину та центр; г) Тільки центр; д) Три взаємоперпендикулярні осі C_2 ; е) Тільки вісь S_4 ;
5. Знайдіть та виведіть на стереографічні проекції всі елементи симетрії таких молекул: CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CH_4 , XeF_4 , SOCl_2 , C_2H_4 , всі ізомери $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, всі ізомери трихлорбензолу, циклопропан, циклобутан (неплоский цикл, всі атоми С та всі атоми Н – еквівалентні), аллен, циклогексан (конформація крісло), антрацен, фенантрен.
6. Домалуйте елементи симетрії, яких не вистачає на стереографічних проекціях. Яким точковим групам відповідають одержані комбінації?



7. Встановіть точкові групи симетрії молекул у задачі 5.
8. Запропонуйте структури (молекули або геометричні фігури) з такими точковими групами симетрії: i , C_2 , C_{3h} , S_6 , T , T_h , O , D_{4d} .
9. В аніоні $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ атоми N утворюють навколо атома Co правильний октаедр, а довжини всіх зв'язків N–O – однакові. Проілюструйте на прикладі цього аніону максимальну кількість точкових груп симетрії (фактично, можна використовувати лише поворот нітрогруп довкола зв'язку Co–N). При відповіді на задачу можна скористатися моделлю аніону.

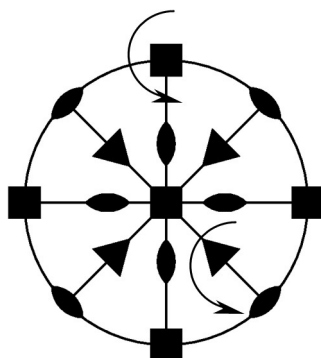
10. Фулерен C_{60} (рис. 17) має точкову групу симетрії I_h . Це ароматична сполука, кратність всіх зв'язків у якій однакова (до речі, яка саме?).

Порахувати кількість зв'язків C-C у фулерені, не рахуючи їх механічно.

Встановити: симетрії позицій атомів C, центрів граней та середин зв'язків у фулерені. Якою кількістю правильних систем точок представлений кожний з цих об'єктів?

11. Встановити результат взаємодії наведених на рисунку операцій симетрії:

$C_3 \cdot C_{4(y)}$ та $C_{4(y)} \cdot C_3$



12. Наносячи на грані правильного куба певну симетричну штриховку, можна досягти зниження симетрії фігури. Заштрихуйте грані куба так, щоб отримати приклади для кожної з точкових груп симетрії у кубічній сингонії.

13. Деяка молекула відноситься до точкової групи O_h . Кожен з хімічних елементів, що входить до її складу, займає лише одну правильну систему точок і має симетрію позиції: **O**: C_{2v} ; **C**: C_{3v} ; **Si**: через нього проходить вісь C_3 та 3 площини симетрії; **H**: лежить на площині симетрії

Розрахуйте бруто-формулу молекули, намалюйте її структуру та запропонуйте одностадійний спосіб синтезу з комерційно-доступних реагентів.

РОЗДІЛ 2. Симетрія кристалічних ґраток

2.1. Трансляції та елементарні комірки

Досконала будова кристалів цікавила людство ще з часів кам'яного віку. Гіпотезу про зв'язок симетричної зовнішньої форми кристалу та його впорядкованої будови вперше обґрунтували на межі XVI-XVII італійський вчений Джироламо Кардано (той самий, що розв'язував рівняння третього ступеня) та німецький математик і астроном Йоган Кеплер, книжка якого «Про шестикутні сніжинки» вважається першою науковою роботою з кристалографії.

Типове значення міжатомної відстані становить декілька ангстрем ($1\text{\AA} = 10^{-10}\text{ м} = 10^{-8}\text{ см}$), отже по довжині маленького кристалу розміром 1 мм розташовано декілька мільйонів хімічних зв'язків. Отже, для опису будови такого кристалу цілком підходить наближення про впорядковану структуру нескінченного розміру – кристалічну ґратку.

Кристалічна ґратка – впорядкована структура, що виникає при дії тривимірного набору трансляцій на сукупність вузлів².

Вузол – точка, у якій знаходиться атом, іон або центр молекули.

Трансляція – операція паралельного переносу, що приводить до самосуміщення об'єкту нескінченного розміру. Отже, фактично, трансляція є операцією симетрії, що притаманна тільки нескінченим структурам. Розглянемо властивості трансляції.

1. Трансляція є бівектором, тобто якщо $\vec{\tau}$ є трансляцією, то і $-\vec{\tau}$ теж є трансляцією.

2. Сума та різниця трансляцій теж є трансляцією: $\vec{\tau}_1 \pm \vec{\tau}_2 = \vec{\tau}$

При дії трансляції на одиничний атом утворюється *ряд атомів*. Очевидно, що якщо $\vec{\tau}_a$ є трансляцією, то і кратні їй величини теж є трансляціями (рис. 25). Довжина найкоротшої можливої трансляції у ряду атомів (**a**) називається *період*

² Впорядковану структуру нескінченного розміру можна одержати і без використання трансляцій. Такі структури зустрічаються у природі досить рідко і називаються квазікристалічними. Для них, зокрема, характерна поява осей симетрії п'ятого і інших «неможливих» порядків. Розгляд квазікристалічних структур виходить за межі цієї методичної розробки.

ідентичності ряду. Набір всіх трансляцій для ряду з математичної точки зору утворює групу.

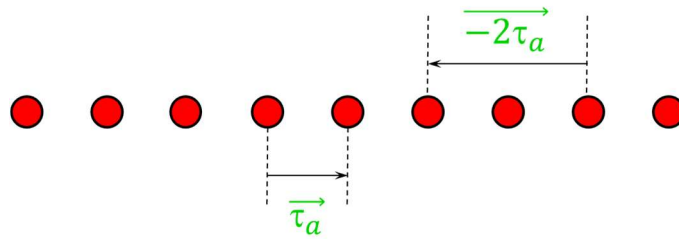


Рис. 25. Трансляції у ряду атомів.

Якщо на одиничний вузол подіяти двома непаралельними трансляціями – утворюється плоска сітка, а якщо трьома некомпланарними трансляціями – тривимірна ґратка (рис. 26).

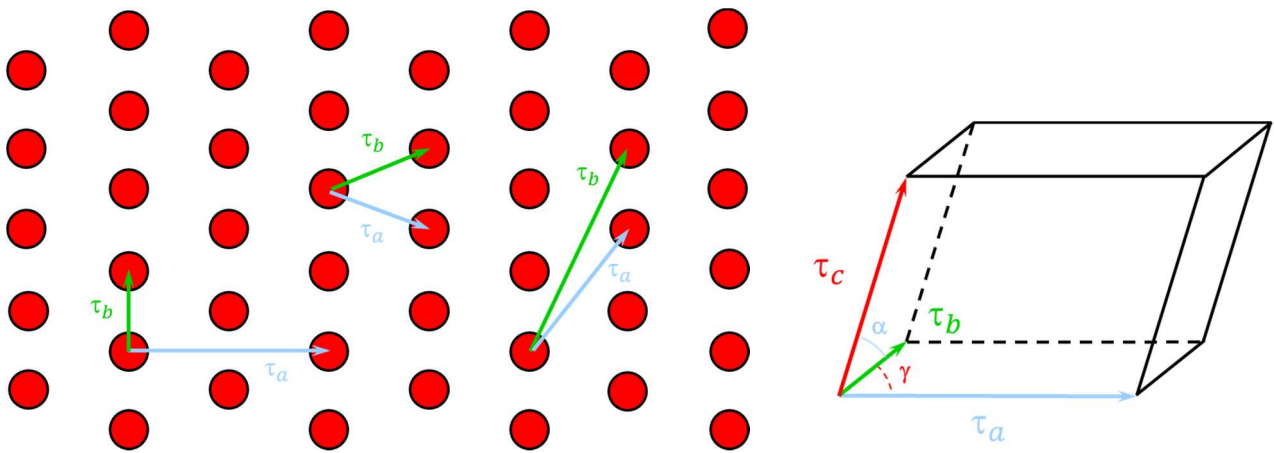


Рис. 26. Плоска сітка та елементарна комірка тривимірної ґратки.

Для плоских сіток та ґраток існує проблема вибору елементарних трансляцій, оскільки трансляції, які будуть утворювати цю впорядковану структуру, можна вибрати по-різному (рис. 26). Для вибору трансляцій, які відтворюють кристалічну ґратку, існують певні правила, що називаються *правила Браве*. Обраний за правилами Браве набір трансляцій називається *елементарною коміркою* (коміркою Браве), ці трансляції утворюють паралелограмом (для сітки) або паралелепіпед (для ґратки).

Є чотири правила Браве:

1. Симетрія елементарної комірки має відповідати симетрії ґратки в цілому;

2. Елементарна комірка містить максимальну кількість прямих кутів;
3. Елементарна комірка містить максимальну кількість рівних відрізків;
4. Об'єм елементарної комірки мінімальний.

Уточнюючи перше правило Браве, слід звернути увагу на те, що у комірках кубічної сингонії та тригональних комірках у ромбоєдричній установці всі три трансляції є еквівалентними одна одній, тобто є елемент симетрії (вісь 3 або споріднені елементи симетричності), яка переводить ці трансляції одну в іншу. У тетрагональній сингонії завдяки осі 4 (або осям $\bar{4}$, 4_1 , 4_2 , 4_3) еквівалентними є трансляції $\vec{\tau}_a$ та $\vec{\tau}_b$, а у гексагональній та тригональній (у гексагональній установці) сингоніях еквівалентними є $\vec{\tau}_a$, $\vec{\tau}_b$, та $-(\vec{\tau}_a + \vec{\tau}_b)$, пов'язані віссю 6 або похідними від неї елементами.

Правила Браве є ієрархічними, тобто перше правило важливіше за друге, друге за третє і т.д. Нерідко застосування правил Браве призводить до вибору елементарних трансляцій у такий спосіб, що для повного опису ґратки необхідне введення додаткових трансляцій, що є частками від елементарних. На рисунку 27 представлено такий випадок для вибору елементарного паралелограму. Згідно правил Браве, елементарними трансляціями для опису цієї сітки є $\vec{\tau}_a$ та $\vec{\tau}_b$, скільки кут між їх напрямками становить 90° . Повний опис сітки потребує ще введення додаткової трансляції $(\vec{\tau}_a + \vec{\tau}_b)/2$. Комірки із додатковими трансляціями називаються *центрованими* комірками.

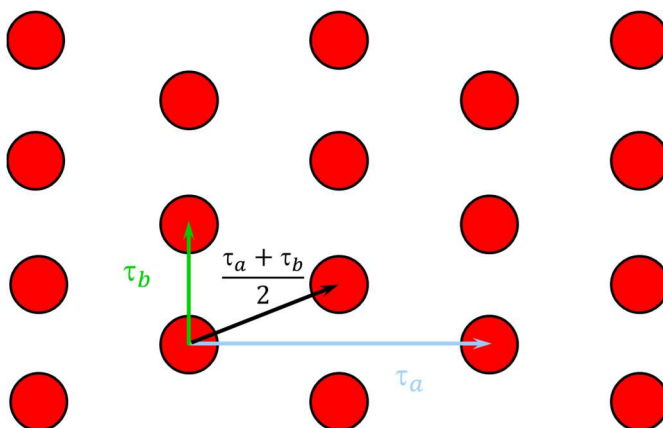


Рис. 27. Центрований елементарний паралелограм у плоскій сітці, обраний за правилами Браве.

Можливі варіанти центровок елементарних комірок, їх позначення та додаткові елементарні трансляції показані на рис. 28.

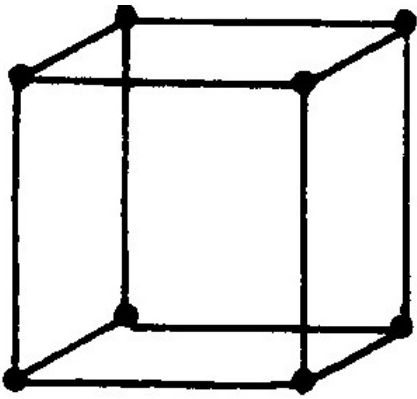
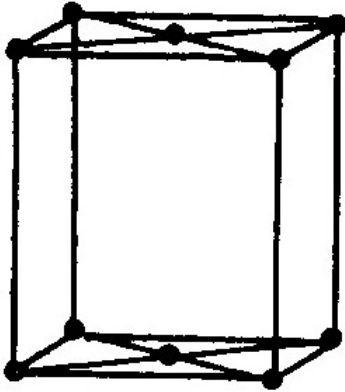
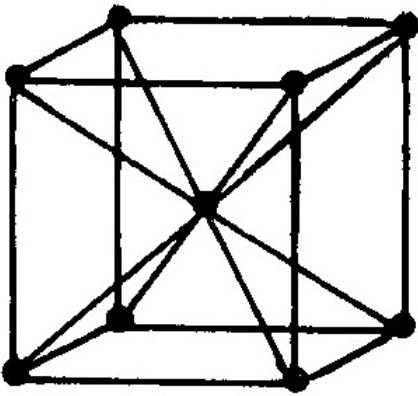
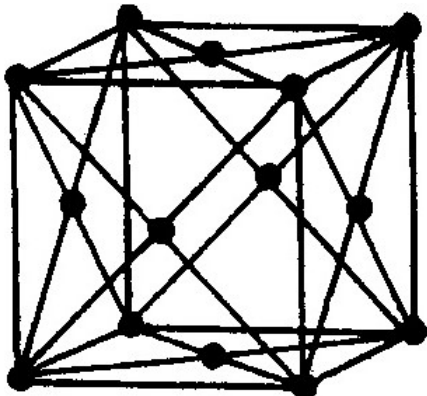
Р, примітивна 	С, базоцентрирована: $\frac{\tau_a + \tau_b}{2}$ $A(B)$, бокоцентризовані: $\frac{\tau_b + \tau_c}{2}$ ($\frac{\tau_a + \tau_c}{2}$) 
I, об'ємноцентрирована: $\frac{\tau_a + \tau_b + \tau_c}{2}$ 	F, гранецентрована: $\frac{\tau_a + \tau_b}{2}$; $\frac{\tau_a + \tau_c}{2}$; $\frac{\tau_b + \tau_c}{2}$. 

Рис. 28. Центровки кристалічних ґраток.

Довжини елементарних трансляцій та кути між ними (рис. 25) визначають одну з семи кристалографічних сингоній (рис. 14), до якої відноситься елементарна комірка. Величини цих параметрів, можливі центровки комірок та правила установки наведені у таблиці 3. При цьому симетрія паралелепіпеда відповідає точковій групі планаксіального ступеню симетрії відповідної сингонії (для гексагональної сингонії групі D_{6h} відповідає так-звана Н-комірка, що складається з 3 елементарних паралелепіпедів).

Таблиця 3. Параметри елементарних комірок та можливі центровки для різних сингоній.

Сингонія	Параметри комірки	Можлива центровка	Розташування осей
Триклинна	$a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	P	Осі по рядам атомів $c < a < b$
Моноклінна	$a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	P, C	Вісь $OY \perp \sigma$ (або по C_2) $c < a$
Ромбічна	$a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, C, I, F	Осі $\perp \sigma$ (або по C_2) $c < a < b$
Тетрагональна	$a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I	Вісь OZ вздовж C_4
Тригональна	$a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	R	R – ромбоедрична установка Вісь C_3 вздовж $(a+b+c)$
	$a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$	P	Вісь OZ вздовж C_3
Гексагональна	$a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$	P	Вісь OZ вздовж C_6
Кубічна	$a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, F	Осі по C_4 або по взаємперпендикулярним C_2

Таким чином, можливі 14 різних комірок Браве (у тригональній сингонії можна обирати як примітивну комірку за «гексагональними» правилами, так і ромбоедричну R -комірку). Ці набори трансляцій тривимірних ґраток, аналогічно трансляціям для рядів, утворюють групи з математичної точки зору. Тому комірки Браве ще називають трансляційними групами симетрії.

Нескінченна кристалічна ґратка утворюється при дії трансляцій комірки Браве на вузли ґратки. Для повного опису ґратки необхідною і достатньою є інформація про вузли (фактично – атоми), що належать лише одній елементарній комірці. Положення атому у комірці виражається його косокутовими координатами (у загальному випадку $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$), представленими у частках

елементарних трансляцій. Іншими словами вектор, що поєднує початок координат із шуканим атомом, розкладають як $\tau = x\tau_a + y\tau_b + z\tau_c$, де координати $x, y, z \leq 1$ (інакше атом потрапить за межі комірки). Напрямки τ_a , τ_b та τ_c на кресленнях встановлюють так, як показано на рис. 26, використовуючи «праву трійку координат». Так, атом усередині гранецентрованої комірки (рис. 28) має координати $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, а атом на верхній грані базоцентрованої комірки – $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1)$.

Підрахунок кількості атомів, що відносяться до однієї елементарної комірки, здійснюють, враховуючи те, до скількох таких комірок одночасно відноситься цей атом. Вершина комірки є спільною для 8 таких комірок, ребро – для 4, грань – для двох. Отже, атоми, що знаходяться на вершинах, враховують з коефіцієнтом $1/8$, на ребрах – $1/4$, на гранях – $1/2$, а ті, що знаходяться всередині комірки, враховують з коефіцієнтом 1, бо вони повністю належать цій комірці. Таким чином, примітивна комірка (рис. 28) містить $(1/8) \cdot 8 = 1$, базоцентрована – $(1/8) \cdot 8 + (1/2) \cdot 2 = 2$, об'ємоцентрована – $(1/8) \cdot 8 + 1 = 2$, а гранецентрована – $(1/8) \cdot 8 + (1/2) \cdot 6 = 4$ атоми.

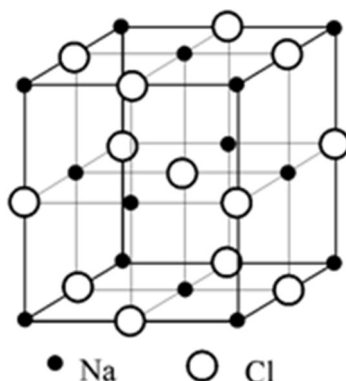


Рис. 29. Елементарна комірка NaCl.

Елементарна комірка NaCl (рис. 29) містить атоми натрію на всіх вершинах та всередині всіх граней³, тобто $(1/8) \cdot 8 + (1/2) \cdot 6 = 4$ атоми натрію, а атоми хлору – на середині всіх ребер та в центрі комірки, тобто $(1/4) \cdot 12 + 1 = 4$ атоми хлору. Отже у розрахунку на 1 комірку формулу речовини можна записати як $\text{Na}_4\text{Cl}_4 = (\text{NaCl})_4$.

³ Очевидно, що при перенесенні початку координат матимемо інше розташування атомів. Наприклад, якщо початок координат помістити на атом Cl, це буде рівноцінно переміні атомів Na та Cl місцями. Однак, загальна кількість атомів у комірці від положення початку координат не залежить. Звичайно початок координат обирають у точці із найвищою симетрією позиції (див. розділ 2.4), важливою є наявність в цій точці центру інверсії. Більш детальні правила вибору точки початку координат наведені у спеціалізованих підручниках з кристалографії.

Множник, який виноситься за дужки при розрахунку формули речовини за кількістю атомів у елементарній комірці, називається кількість формульних одиниць (Z), для NaCl $Z = 4$. Для сполук молекулярної будови величину Z зручніше знаходити, розраховуючи не кількість атомів, а кількість вузлів, що припадають на центри молекул.

2.2. Відкриті елементи симетрії

Крім обговорюваних вище трансляцій, для нескінченних впорядкованих структур (ряди, плоскі сітки, ґратки) характерні і «звичайні» елементи симетрії, як обговорювалося вище: i , σ , C_2 , C_3 , C_4 , C_6 , S_4 , S_6 . Так, у ряду на рис. 25 на кожному атомі та середині відрізка між ними розташовані центри інверсії, через які перпендикулярно ряду проходять площини та осі C_2 . На атомах плоскої сітки (рис. 26) теж розташовані центри, перпендикулярно до сітки проходять осі C_2 , а через них – вертикальні площини у напрямках OX та OY . Оскільки вся впорядкована структура утворюється шляхом трансляцій, для її аналізу достатньо розгляду елементів симетрії, що розташовані в межах лише однієї елементарної комірки. По відношенню до кристалічних ґраток звичайні елементи симетрії ще називають «закритими».

На відміну від об'єктів скінченного розміру, для кристалічних ґраток характерне утворення ще одного різновиду елементів симетрії, який носить назву *відкриті елементи симетрії* або *елементи симетричності*. Операції симетрії, що відповідають цим елементам, утворюються шляхом поєднання закритих елементів симетрії (повороти та відбиття) з частками елементарних трансляцій. Відповідна трансляційна частина операції відбувається виключно паралельно до розташування елемента симетричності.

Елементи симетричності звичайно позначають за Міжнародною системою. Існує 11 різновидів гвинтових осей симетрії: 2_1 , 3_1 , 3_2 , 4_1 , 4_2 , 4_3 , 6_1 , 6_2 , 6_3 , 6_4 та 6_5 ; та 6 площин ковзного відбиття: a , b , c , e , n , d .

Гвинтові осі симетрії поєднують в собі поворот на кут, що відповідає порядку осі, та трансляцію на відстань k/n за τ_c , де n – порядок осі, k – нижній індекс в її

позначенні, а τ_c – елементарна трансляція, паралельно якій розташована вісь. Позначення гвинтових осей на схемах та проекціях наведено на рис. 30, їх дію на структуру проілюстровано на рис. 31.

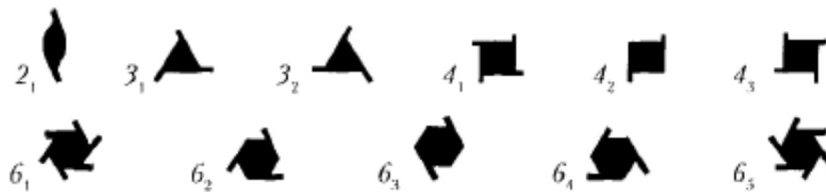


Рис. 30. Символи для позначення гвинтових осей на схемах та проекціях.

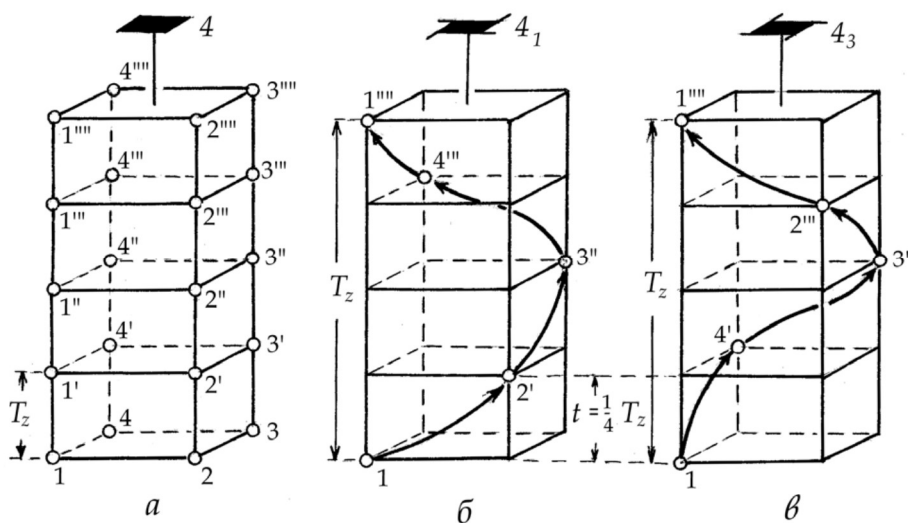


Рис. 31. Дія на вузол кристалічної ґратки:

а) поворотної осі 4 ; б) гвинтової осі 4_1 ; в) гвинтової осі 4_3 .

Вісь 4 (рис. 31а) повертає навколо себе кристалічну ґратку на 90° , при цьому відбувається її самосуміщення: вузол 1 переходить у вузол 2 , вузол 2 у вузол 3 , а вузол $1'$ – у $2'$. Напрямок повороту у цьому випадку не має жодного значення, а трансляції τ_c відповідає переміщення атома 1 у положення $1'$.

Вісь 4_1 повертає ґратку на 90° за годинниковою стрілкою і трансляє її на $1/4\tau$, тобто вузол 1 переходить у $2'$ при русі вгору або вузол $1'''$ у $4'''$ при русі вниз (рис. 29б). Тут трансляції τ відповідає переміщення вузла 1 у положення $1'''$.

Дія осі 4_3 полягає у повороті ґратки на 90° за годинниковою стрілкою, поєднаному із трансляцією на $3/4\tau$, тобто у перенесенні вузла 1 у $2'''$. Зручніше цю

вісь розглядати як таку, що робить поворот на 90° проти годинникової стрілки, поєднаний із трансляцією на $1/4\tau$, тобто вузол 1 у вузол 4'.

Дія осі 4_2 полягає у повороті ґратки на 90° поєднаному із трансляцією на $1/2\tau$, напрямок повороту тут ролі не відіграє.

Слід відзначити, що осі 4_1 та 4_3 , а також 3_1 і 3_2 , 6_1 і 6_5 та 6_2 і 6_4 є енантіоморфними між собою, тобто являють праву та ліву форми одної і тої ж спіралі і переходять одна в одну при відбитті у площині. Осі 2_1 , 4_2 та 6_3 енантіоморфні самі собі і не мають «правих» та «лівих» форм.

Площини ковзного відбиття **a**, **b** та **c** можуть бути розташованими паралельно до відповідних трансляцій; їх дія полягає у відбитті і наступній трансляції ґратки на $\tau_a/2$ ($\tau_b/2$ та $\tau_c/2$). Дію таких площин можна побачити на прикладі шахівниці (рис. 32). При відбитті у площині типу відбиття **a** система чорних клітин переходить у білі клітини і навпаки, а трансляція на $\tau_a/2$ зумовлює повернення клітин на місця свого кольору.

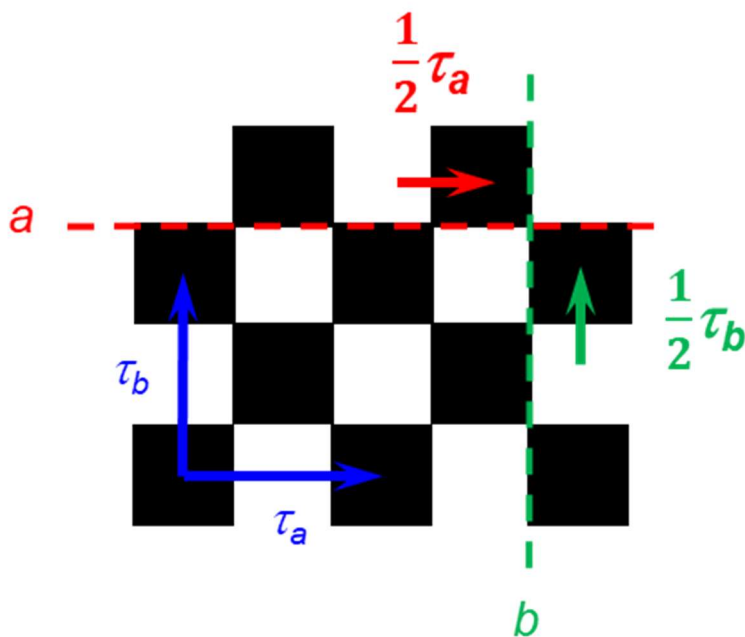


Рис. 32. Площини ковзного відбиття на шахівниці нескінченного розміру.

Іноді у кристалічних ґратках зустрічаються площини ковзного відбиття, що одночасно є і площинами і типу **a**, і типу **b** (або **a** та **c** чи **b** та **c**). Площини такого типу прийнято називати площинами типу **e**.

Інший тип площин ковзного відбиття – площини типу **n**. Дія такої полягає у відбитті та наступній трансляції на $(\tau_a + \tau_b)/2$ або іншу комбінацію половинних трансляцій. Приклади дії такої площини показані на рис. 33.

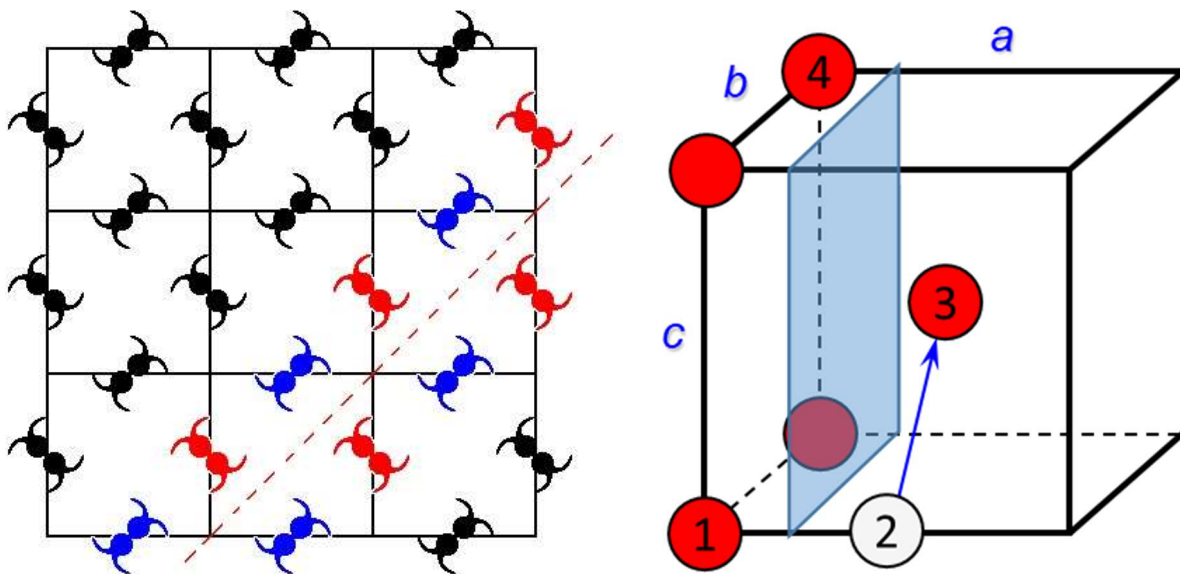


Рис. 33. Дія площини типу **n** на вузли плоскої сітки та вузол у ґратці.

У плоскій сітці на рис. 33 площина типу **n** розташована по діагоналі, паралельно сумі трансляцій $(\tau_b + \tau_c)$. В результаті відбиття синя фігурка потрапляє на місце червоної, після чого транслюється в еквівалентну синю фігурку з іншого боку площини. У комірці на рис. 33 площина типу **n** розташована на відстані $\tau_a/4$ від плоскої сітки, яка утворюється з вузла **1** з координатами $(0,0,0)$ під дією трансляцій τ_b та τ_c . Відбиття у площині переводить вузол **1** у положення **2** з координатами $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ а потім транслює його у вузол **3** $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Під дією цієї ж площини вузол **3** переходить у вузол **4**. Досить характерною (див. координати вузла 3) є поява площин типу типу **n** в об'ємноцентрованих ґратках.

Останній різновид площин – площини типу **d**, або «алмазні площини». Площини типу **d** діють подібно до площин типу **n**, однак трансляція в них відбувається на відстань $(\tau_a + \tau_b)/4$, а не на половинний відрізок. Назва цих площин пов'язана з їх наявністю у структурі алмазу та ізоструктурних до нього напівпровідників IV групи (Si, Ge, сіре Sn). Ці речовини утворюють атомні кристалічні ґратки, побудовані з правильних тетраедрів, їх структуру можна уявити

собі як кубічну гранецентровану комірку з додатковими атомами на позиціях $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ та $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ (рис. 34).

Одна з площин типу **d** проходить у такій ґратці паралельно трансляціям τ_b і τ_c на відстані $\tau_a/8$ від вузла з координатами $(0,0,0)$. При дії цієї площини вузол $(0,0,0)$ відбивається у положення $(\frac{1}{4}, 0, 0)$ і трансляцією площини **d** потрапляє у вузол $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. В свою чергу вузол $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ переноситься у центр грані $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, вузол з центру грані потрапляє у вузол $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$, а цей останній вузол опиняється у вершині комірки $(0,1,1)$. Для площин типу **d** досить характерним є знаходження у гранецентрованих комірках.

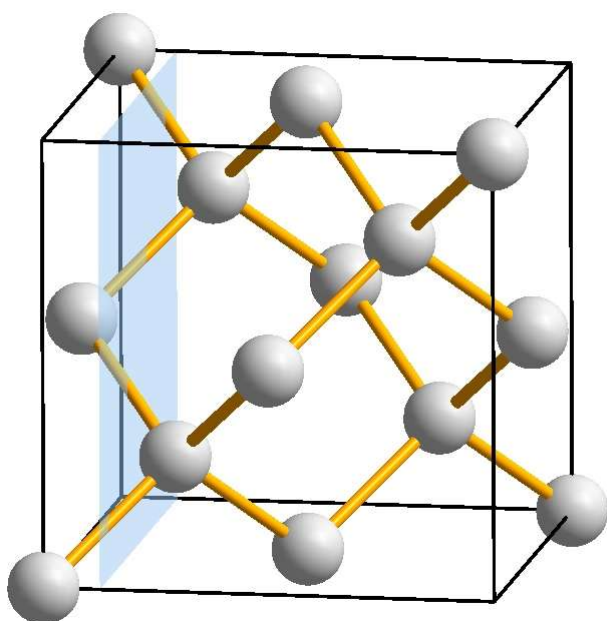


Рис. 34. Площина типу типу **d** в структурі алмазу.

2.3. Просторові групи симетрії.

У кристалічних ґратках можуть спостерігатися 14 варіантів комірок Браве, 8 типів закритих елементів симетрії та 11 різних елементів симетричності. Подібно до того, як має місце для елементів симетрії, елементи симетричності теж можуть взаємодіяти із елементами симетрії та між собою.

Це проілюстровано на рис. 35, де площина **m** проходить через вертикальну гвинтову вісь 2_1 . Фігура 1 знаходиться у площині креслення, площина відбиває її у фігуру 2. Дія осі 2_1 переносить фігуру 1 у фігуру 3, яка знаходиться на глибині $\frac{1}{2}\tau_c$.

під площиною. Дія осі 2_1 на фігуру 2, або площини m на фігуру 3 утворює фігуру 4. Відображення фігури 1 у 4, та фігури 2 у 3 можливе тільки за наявності у системі площини ковзного відбиття c , що проходить через 2_1 перпендикулярно до m і показана на рисунку пунктирною лінією.

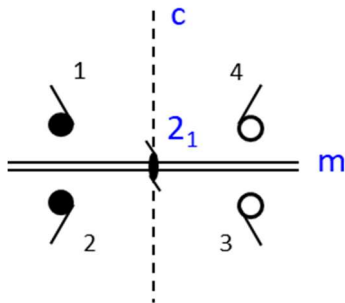


Рис. 35. Взаємодія між площиною дзеркального відбиття (m) та гвинтовою віссю 2_1 .

Отже, при взаємодії гвинтової осі 2_1 та площини m , що проходить через неї, утворився новий елемент симетричності – площина ковзного відбиття c .

Набір операцій, пов'язаних із елементами симетрії, симетричності та трансляціями, утворює групу у математичному сенсі. Тому повний набір трансляцій (комірка Браве), елементів симетрії та симетричності називається *просторова група симетрії*. Математична задача виведення повної системи просторових груп була успішно розв'язана російським кристалографом Є. Федоровим у 1890 році, тому просторові групи ще називаються *федорівські групи симетрії*, для тривимірних ґраток таких груп є 230. Слід відзначити, що аналог просторових груп існує і для плоских сіток, ці групи називаються *плоскі кристалографічні групи* або *групи орнаменту*, їх є 17. У 4-вимірному просторі можливе існування 227 кристалографічних точкових груп та 4894 просторових груп, однак їх розгляд, на щастя для студентів, виходить за межі предмету Кристалохімія.

Як було вказано вище, точкова група симетрії елементарної комірки Браве відповідає планаксіальному ступеню відповідної сингонії. Просторові групи симетрії утворюються на базі точкових груп цих комірок Браве, а їх симетрія – ідентична або нижча: частина елементів симетрії точкової групи може зникати або замінюватися на споріднені елементи симетричності (площини – на ковзні

площини, осі – на гвинтові осі). Причиною зниження симетрії є взаємне розташування вузлів ґратки. Розглянемо цей ефект на прикладі такого простого об'єкту, як ряди атомів (рис. 36).

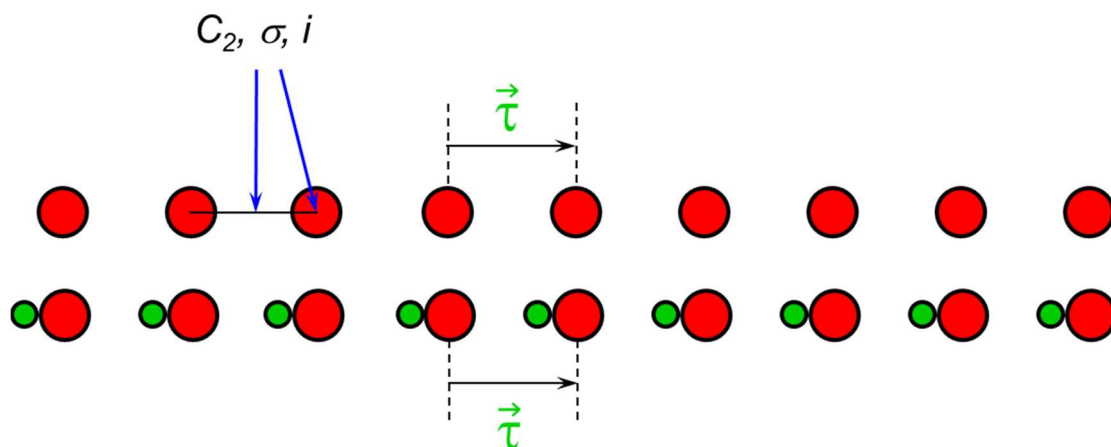


Рис. 36. Ряди атомів, побудовані з одного та з двох різних атомів.

Ряд, побудований за допомогою трансляції τ із атомів одного виду, містить на кожному атомі та в середині відрізка між атомами такі елементи симетрії, як центр, перпендикулярна до ряду площина та осі C_2 , що лежать в цій площині (так, ряд має вісь C_∞ , але тут її розгляд недоцільний, оскільки у тривимірній ґратці такий елемент існувати не буде). Дія такої ж трансляції на комбінацію із 2 атомів теж приводить до утворення ряду, однак центрів, перпендикулярних площин та осей симетрії при цьому не утворюється. Різні напрямки у цьому ряду є симетрично-нееквівалентними і називаються *полярними напрямками*.

Просторові групи кристалічних структур знаходять за наступним алгоритмом:

1. Визначити елементарну комірку Браве та тип її центровки.
2. Розрахувати кількість формульних одиниць, що припадає на елементарну комірку, перевірити збіжність одержаної формули речовини з реальністю.
3. Записати її точкову групу симетрії у міжнародній символіці і перед цим символом приписати літеру, що відповідає центровці.
4. В одержаному символі кожна літера відповідає певному елементу симетрії. При утворенні просторової групи цей елемент може лишитися

незмінним, зникнути або деградувати до елементу симетрії нижчого порядку або елементу симетричності. Відповідні елементи лежать не обов'язково на тому ж місці, але паралельно до вихідного елементу. Записати відповідні символи на місця змінених елементів симетрії. Одержаний результат і є символом просторової групи за міжнародною системою.

5. Геометрична форма кристалів речовини та її фізичні властивості визначаються точковою групою симетрії, що споріднена до просторової групи і називається фактор-група. Для знаходження фактор-групи всі елементи симетричності у міжнародному символі заміняють на споріднені ним елементи симетрії, а літеру центровки – відкидають. Фактор-група є точковою групою тої ж сингонії, що і комірка Браве.

Крім міжнародної системи для позначення просторових груп використовують їх список за номерами (кожна група має свій фіксований номер, від 1 (група $P1$) до 230 (група $Ia\bar{3}d$) та систему Шенфліса, у якій нумерують групи, що відносяться до певної фактор-групи. Так за Шенфлісом група $P1$ позначається, як C_1^1 , а $Ia\bar{3}d$ – як Oh^{10} .

Розглянемо знаходження просторових груп симетрії для декількох структур. Шукаючи елементарні комірки, елементи симетрії та симетричності слід завжди мати на увазі, що всі вони діють на всю структуру в цілому, а не на певний атом або різновид атомів.

Структура $NaCl$ (рис. 29) має гранецентровану кубічну ґратку, записуємо символ $Fm\bar{3}m$. В одній елементарній комірці знаходиться 4 атоми Na та 4 Cl , отже кількість формульних одиниць $Z=4$. Всі притаманні кубічній комірці елементи симетрії (координатні площини, осі третього порядку та діагональні площини) зберігаються. Відповідь $Fm\bar{3}m$.

Структура алмазу (рис. 34) теж має гранецентровану кубічну ґратку, записуємо символ $Fm\bar{3}m$. В одній елементарній комірці знаходиться 8 атомів C , отже кількість формульних одиниць $Z=8$. У цій структурі координатні площини ***m***

перетворюються на ковзні площини d , а осі третього порядку та діагональні площини зберігаються. Відповідь $Fd3m$.

Структура TiO_2 рутилу (рис. 37) відноситься до тетрагональної сингонії. Наявність атома титану у центрі комірки може призвести до невірного віднесення центровки цієї структури, як об'ємноцентрованої. Насправді ця структура є примітивною, оскільки трансляція $\frac{\tau_a + \tau_b + \tau_c}{2}$ у ній відсутня, і атом О ($x; x; 0$) не переноситься усередину комірки на координати $(x+0,5; x+0,5; 0,5)$. Записуємо символ $P \frac{4}{m} mm$. В одній елементарній комірці знаходиться 2 атоми Ті та 4О, отже кількість формульних одиниць $Z=2$. Горизонтальна та діагональна площини лишаються у структурі рутилу незмінними, а вісь 4 та координатна площина перетворюються на елементи симетричності. Відповідь $P \frac{4_2}{m} nm$.

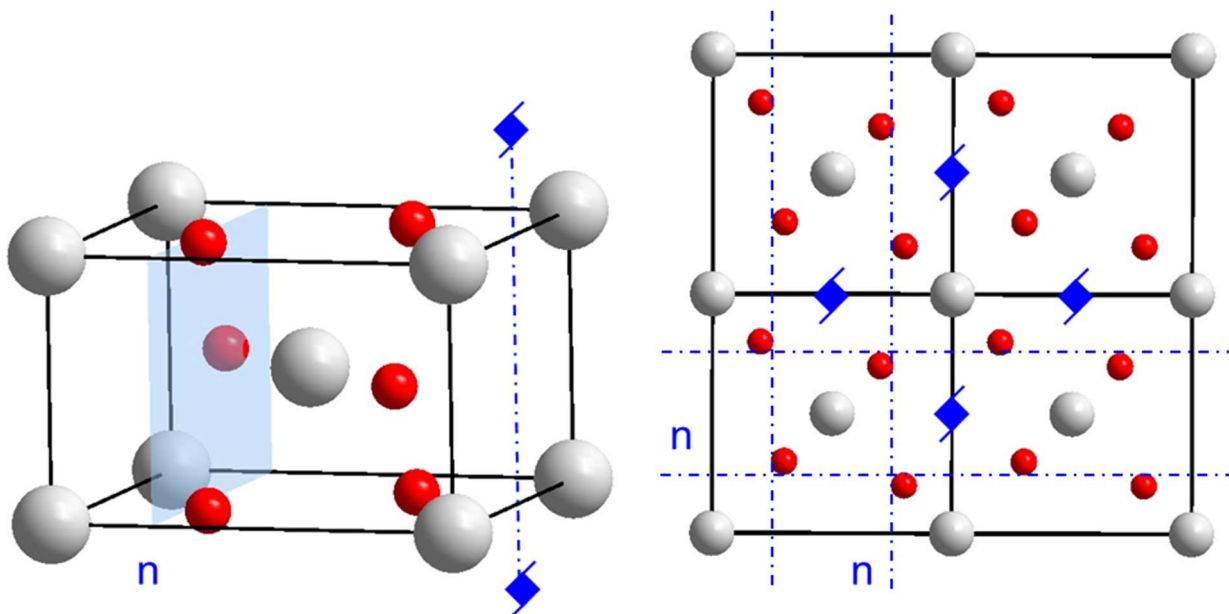


Рис. 37. Структура рутилу: елементарна комірка та «вид згори».

Нескладним, але цікавим прикладом визначення просторової групи є сполука $CuAu$ (Рис. 38). У цій ґратці можна вибрати комірку Браве із параметрами $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (рис. 38А). Однак, за рахунок першого правила Браве ця комірка все одно не буде кубічною: трансляція τ_c нееквівалентна трансляціям τ_a та τ_b , оскільки τ_c перпендикулярна шарам атомів різних металів, а τ_a та τ_b - паралельні цим шарам. Тому ця ґратка відноситься не до кубічної, а до тетрагональної сингонії, а

правильний вибір трансляцій показано на рис. 38Б. Відповідна просторова група:

$$P\frac{4}{m}mm, Z = 1.$$

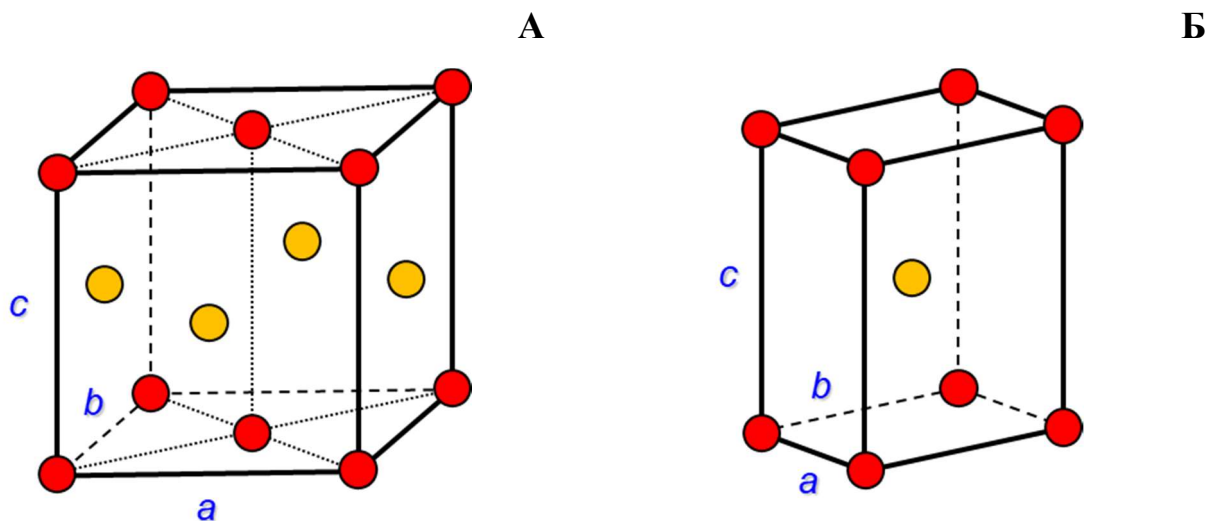


Рис. 38. Неправильна (А) та правильна (Б) елементарна комірки CuAu.

Сполука ZnS може існувати у вигляді двох різних кристалічних структур, що називаються *поліморфними модифікаціями*: кубічний ZnS називається сфалерит, а гексагональний – вюрцит (рис. 39). Елементарна комірка вюрциту містить 2 атоми Zn та 2 атоми S (рис. 39А). Трансляції гексагональної комірки - τ_c та перпендикулярні до неї та еквівалентні між собою $\vec{\tau}_a$, $\vec{\tau}_b$, та $-(\vec{\tau}_a + \vec{\tau}_b)$, кути між якими становлять 120° . Для комірки Браве записуємо символ $P\frac{6}{m}mm$. Можна бачити, що горизонтальна площина повністю зникає (рис. 39Г). Вісь 6 перетворюється у гвинтову вісь 6_3 : ці гвинтові осі найзручніше шукати на вертикальній проекції ґратки (Рис. 39В), там вони проходять у центрах шестикутників. Координатна площина, що проходить вздовж довгої діагоналі ромба, утвореного трансляціями $\vec{\tau}_a$ та $\vec{\tau}_b$, лишається незмінною. Діагональна площина, що проходить паралельно трансляції $\vec{\tau}_a$, перетворюється на ковзну площину типу c , дію якої можна спостерігати на рис. 39Г. Відповідь: $P6_3mc$.

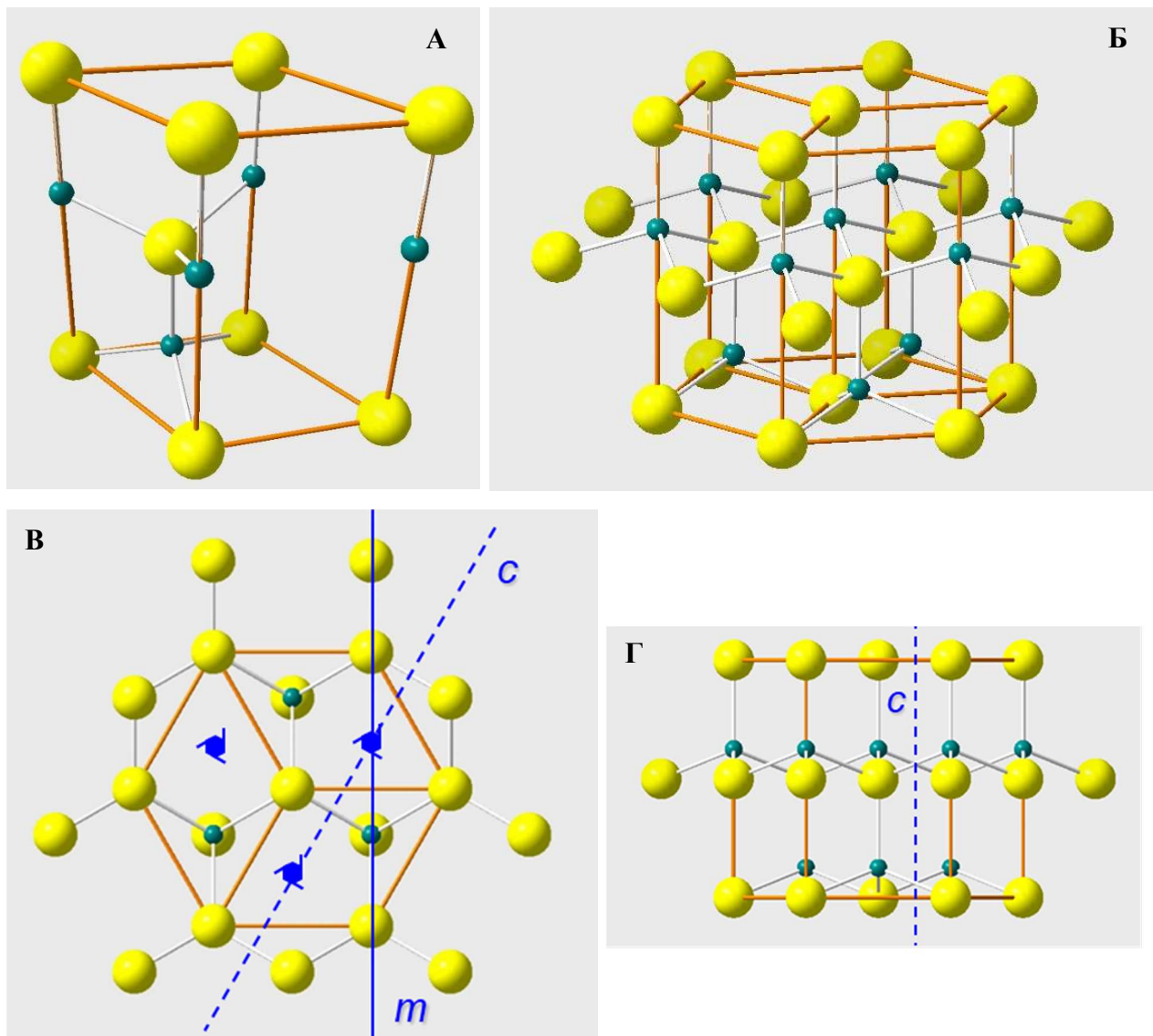


Рис. 39. Кристалічна ґратка вюрциту: (А) Елементарна комірки; (Б) Загальний вигляд; (В) Вид за напрямком τ_c ; (Г) Вид за напрямком τ_a .

2.4. Правильні системи точок у кристалах та кристалічні структури

Як було показано вище, операції симетрії, пов'язані із елементами симетрії, елементами симетричності та трансляціями кристалічної ґратки, утворюють групу у математичному сенсі. При дії всіх цих операцій на точку (вузол) з неї утворюється набір симетрично-еквівалентних точок, що називається *правильною системою точок*. Хоча кристалічна ґратка має нескінченний розмір, всі притаманні їй елементи розташовані в об'ємі одного елементарного паралелепіпеду, і далі розмножуються на всю ґратку за допомогою трансляцій. Тому *кратність точки у кристалічній ґратці* – кількість таких точок, що припадають на один елементарний

паралелепіпед. Аналогічно до точкових груп, у ґратках можуть бути *точки загального положення* – ті що не лежать на жодному з елементів симетрії, та *точки окремого положення*, які належать елементу симетрії або їх комбінації. Слід відзначити, що якщо точка лежить на елементі симетричності, що не є елементом симетрії (тобто, наприклад, на осі b_1 , але не на b_3 , бо остання включає в себе вісь 3), то вона є точкою загального положення. У кристалографії точки загального положення позначають, як точки (x, y, z) ; кратність точки загального положення є *порядком просторової групи*.

Якщо у точці перетинаються певні елементи симетрії, то при їх дії ця точка лишається нерухомою. Крім того, ці елементи в точці свого перетину утворюють точкову групу, що називається *симетрія позиції точки*, або локальна симетрія (*site symmetry*).

Повністю аналогічно до точкових груп, кратність точки окремого положення можна розрахувати, як відношення порядків точкової групи та симетрії позиції:

$$k = \frac{h_{\text{пр.гр.}}}{h_{\text{сим.поз.}}}$$

На відміну від точкових груп, поняття «точка спеціального положення» для просторових груп не має сенсу, хоча правильні системи із кратністю 1 зустрічаються у досить багатьох групах. Важливим поняттям для кристалографічних правильних систем точок, що не має аналогів для правильних систем у точкових групах, є *еквівалентні правильні системи*. Еквівалентними є такі правильні системи, які можуть бути суміщені одна з одною при дії трансляції, повороту або іншої подібної операції. Кратність та симетрії позиції точок в еквівалентних системах однакові, однак це різні системи, оскільки при дії операцій даної просторової групи вони одна в одну не переходять.

Оскільки просторові групи утворюються, як комбінації елементів симетрії, симетричності і трансляційних груп (комірок Браве), то кожна просторова група має фіксований, притаманний тільки їй, набір можливих симетрій позиції, тобто набір правильних систем точок. Вибір початку кристалографічних координат зумовлений досить строгими правилами, звичайно він розташований у точці з найвищою симетрією позиції та за можливістю центросиметричній. Тому

розташування у комірці елементів симетрії та симетричності та правильних систем точок є фіксованими. Вся ця інформація, що включає в себе стереографічні проекції елементів симетрії та симетричності просторових груп та правильні системи точок, зведена у *Міжнародних Кристалографічних таблицях (International Tables for Crystallography)*. У англomовній літературі правильні системи точок часто називаються *позиції Вайкофа (Wyckoff positions)*, на честь американського кристалографа Ральфа Вайкофа, опублікована яким у 1922 році книга була, фактично, першою версією Міжнародних таблиць. У електронному вигляді інформацію з Міжнародних таблиць найзручніше дивитися у джерелах [8] (стереографічні проекції) та [9] (позиції Вайкофа).

Таким чином, для того, щоб зробити повний опис кристалічної структури, необхідною і достатньою є наступна інформація:

1. Просторова група, до якої відноситься кристалічна структура
2. Числові значення параметрів: довжини елементарних трансляцій (a , b та c) та кути (α , β , γ).

3. Координати атомів у елементарній комірці. Зрозуміло, що достатньо вказати координати одного атома з набору, що відноситься до певної правильної системи точок.

Експериментально цю інформацію (*кристалографічні дані*) одержують при дослідженні кристалічних структур за допомогою методу, що називається *рентгеноструктурний аналіз*. Для цього вирощують монокристал речовини розміром у один-декілька міліметрів, досліджують на ньому дифракцію рентгенівського випромінення та проводять досить складну математичну обробку одержаних даних. У разі неможливості одержати монокристал використовують інший метод – *рентгенофазовий аналіз*, у якому досліджують дифракцію рентгенівського випромінення на порошкоподібному зразку. Рентгенофазовий аналіз дозволяє встановити сингонію та центровку комірки Браве та її параметри, однак у загальному випадку неінформативний щодо просторової групи та координат атомів.

Кристалографічні дані, надійність яких не викликає сумнівів, зберігають у Кембриджській структурній базі даних (Cambridge Structural Database) [10], наразі там депоновано більше 1 млн структур. Формат запису кристалографічних даних – файли *.cif (crystallographic information file), які мають дуже малий розмір (декілька кБ) та можуть бути відкриті звичайним текстовим редактором. Маючи кристалографічний файл (або вводячи кристалографічні дані вручну), структуру кристалічних ґраток можна візуалізувати, використовуючи спеціальне програмне забезпечення, зокрема програму Diamond, демо-версію якої можна завантажити безкоштовно [11]. Також можна порекомендовати програму Mercury, яку теж безкоштовно можна завантажити з сайту Кембриджської бази даних [10].

Розглянемо використання кристалографічної інформації на прикладі «кубічного» SiC. Відомо (маємо файл *.cif або просто виписали з нього цю інформацію), що ця сполука кристалізується у просторовій групі $F\bar{4}3m$, довжина елементарної комірки становить $a = 4.349\text{\AA}$, атоми Si мають координати (0,0,0), а атоми C ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$). Вводячи у програму Diamond файл *.cif або параметри вручну, можна одержати зображення елементарної комірки (рис. 40). Стереографічна проекція просторової групи $F\bar{4}3m$ показує взаєморозташування елементів симетрії (осі $\bar{4}$ та 3 і площини m) та симетричності (осі 2_1 , 3_1 , 3_2 та площини ковзного відбиття).

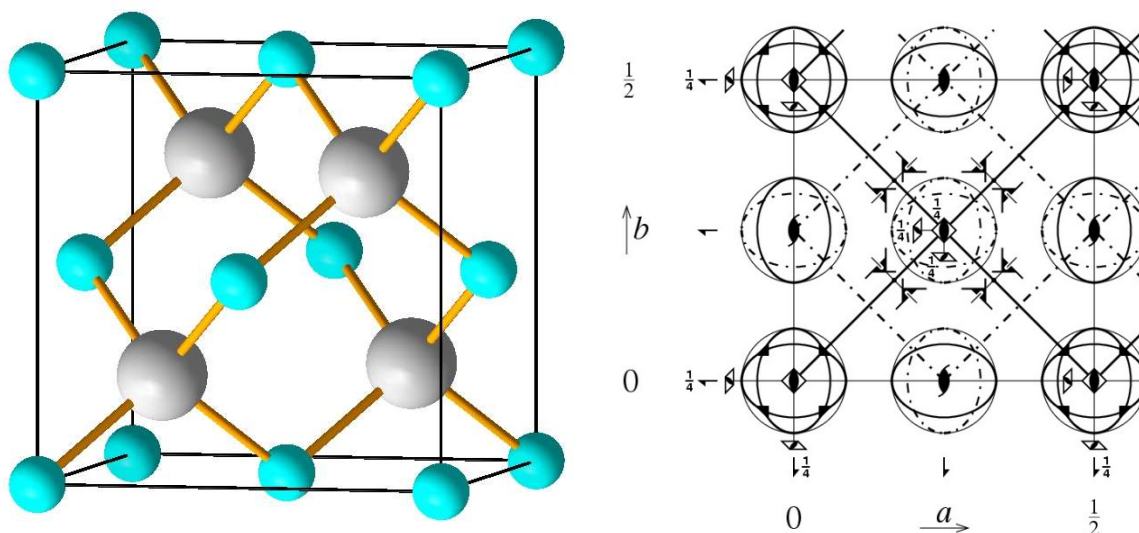


Рис. 40. Елементарна комірка «кубічного» SiC та стереографічна проекція просторової групи $F\bar{4}3m$ [8].

Позиції Вайкофа для цієї групи наведені у таблиці 4 [9]. Кожна позиція Вайкофа позначена літерою латинського алфавіту, починаючи з найсиметричніших позицій, що мають найменшу кратність (Mult), і закінчуючи загальною позицією (x, y, z) з кратністю 96, що відповідає порядку просторової групи. Правильні системи a, b, c та d є еквівалентними (вказано в останньому стовпчику), їх симетрія позиції $\bar{4}3m$ (T_d за Шенфлісом). Порядок групи T_d становить 24, отже співвідношення між порядком просторової групи, порядком симетрії позиції та кратністю підтверджується: $4 = 96/24$.

Таблиця 4. Правильні системи точок для просторової групи $F\bar{4}3m$.

Letter	Mult	SS	Rep.	Equivalent WP
i	96	1	(x, y, z)	i
h	48	..m	(x, x, z)	h
g	24	2.m m	(x, 1/4, 1/4)	fg
f	24	2.m m	(x, 0, 0)	fg
e	16	.3m	(x, x, x)	e
d	4	-43m	(3/4, 3/4, 3/4)	abcd
c	4	-43m	(1/4, 1/4, 1/4)	abcd
b	4	-43m	(1/2, 1/2, 1/2)	abcd
a	4	-43m	(0, 0, 0)	abcd

Координати позицій Вайкофа наведені у стовпчику (Rep.) таблиці 4. Значення (x, x, x) для позиції e (симетрія C_{3v}) означає, що точки цієї правильної системи лежать на головній діагоналі комірки, тобто всі 3 координати приймають довільне, але рівне між собою значення ($x = y = z$), а значення (x, 0, 0) для позиції f (симетрія C_{2v}) вказує, що ці точки розташовані у довільному місті на осі OX.

У структурі «кубічного» SiC атоми Si та C займають еквівалентні правильні системи a та c з кратністю 4, отже маємо формулу $(SiC)_4$ і $Z = 4$ у повній відповідності із рис. 40. Також слід звернути увагу, що при розташуванні атомів тільки на позиціях a або на позиціях a та b просторової групи $F\bar{4}3m$ утворюються

структури, що відносяться до просторової групи $Fm\bar{3}m$: кубічна гранецентрована ґратка – структура міді (рис. 28) та структура NaCl (рис. 29) відповідно. Отже, для того щоб структура мала саме вказану просторову групу (тут $F\bar{4}3m$) нерідко необхідним є знаходження атомів не на одній, а на певній комбінації позицій Вайкофа.

Важливим поняттям кристалографії є поняття *структурного типу*. Структурний тип – сукупність структур, що відносяться до однієї просторової групи та мають атоми, що займають однакові правильні системи точок. Звичайно структурний тип називають за речовиною, для якої він був першим встановлений експериментально. Ілюстрації структурних типів NaCl, алмазу, рутилу та вюрциту наведені на рис. 29, 34, 37 та 39 відповідно, а карбід кремнію на рис. 40 відноситься до структурного типу сфалериту - «кубічного» ZnS.

Крім вищенаведених, «джентльменський набір» структурних типів, з якими бажано познайомитися студентам, що вивчають кристалохімію, включає в себе наступні речовини:

Мідь - кубічна гранецентрована ґратка (кубічна найщільніша упаковка), $Fm\bar{3}m$

α -залізо – кубічна об'ємноцентрована ґратка, $Im\bar{3}m$

Магній – гексагональна найщільніша упаковка, $P\frac{6_3}{m}mc$.

CsCl та $CaTiO_3$ – $Pm\bar{3}m$; CaF_2 – $Fm\bar{3}m$; шпінель – $Fd\bar{3}m$; Cu_2O – $Pn\bar{3}m$; BN, NiAs,

графіт та лонсдейліт - $P\frac{6_3}{m}mc$; халькопірит - $I\bar{4}2d$; пірит та CO_2 – $Ra3$; I_2 – $Cmca$;

CdI_2 - $P\bar{3}m1$, кварц – $P3_221$ (правий) / $P3_121$ (лівий).

Досить багато кристалічних структур включають в себе впорядковані структурні одиниці, такі як органічні молекули або багатоатомні іони, наприклад, аніони кислот. Розташування таких одиниць у структурі підкоряється двом правилам, що називаються правила Китайгородського.

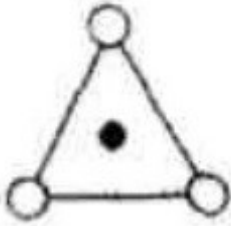
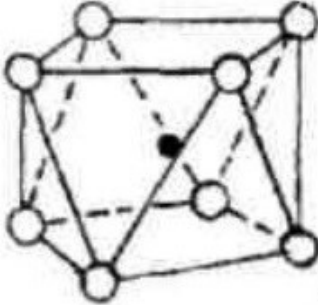
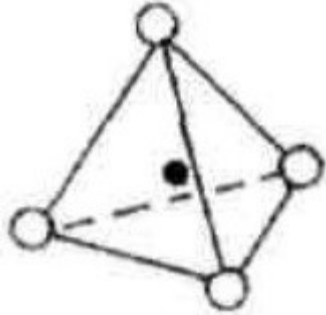
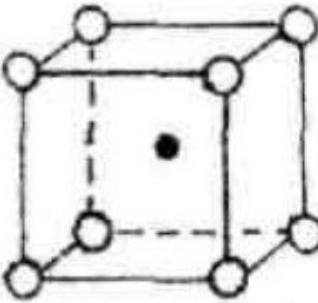
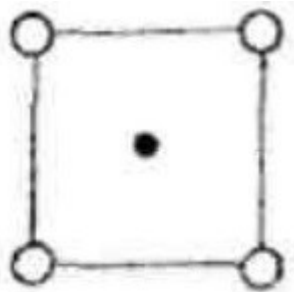
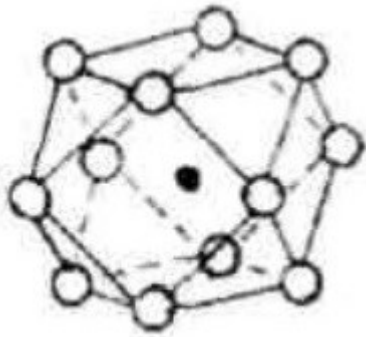
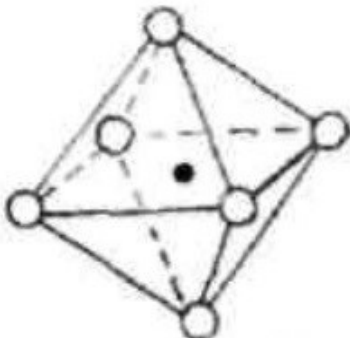
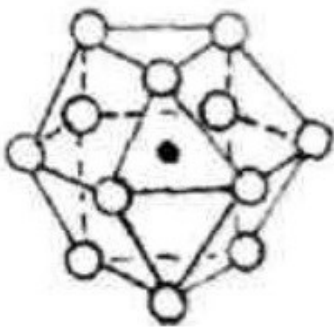
Перше правило Китайгородського полягає у тому, що молекула або іон може розташовуватися тільки на таких позиціях, симетрія яких є підгрупою його власної симетрії. Так, наприклад, іон NO_3^- із симетрією D_{3h} у комірці $F\bar{4}3m$ може займати позиції **e-i**, але не може розташовуватися на позиціях **a-d**. Це правило є досить очевидним, оскільки наявність молекули низької симетрії на позиції автоматично

призводить і до зниження її симетрії. Єдиним виключенням із першого правила Китайгородського є включення у кристалічну ґратку невеликих молекул (вода, розчинники, тощо) що можуть вільно обертатися знаходячись на своїй позиції. Такі рухомі молекули можна розглядати як центросиметричні.

Розташування високосиметричної молекули на позиції з нижчою симетрією призводить до того, що ця молекула втрачає елементи симетрії, не притаманні позиції, і таким чином знижує симетрію. Так, при розташуванні іону NO_3^- на C_{2v} позиціях **f** або **g** у комірці $F\bar{4}3m$ призводить до того, що атоми кисню в ньому стають нееквівалентними і займають 2 різні правильні системи точок (C_{2v} та C_s). Нееквівалентними в результаті стають і спектральні властивості цих атомів. Порядок втрати елементів симетрії молекулами при їх входженні у кристалічну ґратку описується *другим правилом Китайгородського*, яке має не строгий, а статистичний характер. Молекули першими втрачають осі вищих порядків, потім – площини, потім – осі другого порядку, а останнім зникає центр інверсії. Так, молекула із симетрією D_{6h} буде деградувати у такій послідовності: D_{2h} , C_{2h} , C_i .

Важливим поняттям для атомних та іонних кристалічних ґраток є поняття координаційного поліедру. *Координаційний поліедр* – багатогранник, утворюваний атомами, найближчими до даного (*центрального*) атому. Кількість атомів у координаційному поліедрі називається *координаційним числом* (КЧ). Поліедри, типові для кристалічних структур, показані у таблиці 5. Можливість утворення того чи іншого поліедру зумовлена співвідношенням радіусів центрального атому (A) та атомів його оточення (X). Наведені у таблиці 5 відношення R_A/R_X показують, який мінімальний розмір повинен мати центральний атом, щоб атоми оточення могли поміститися навколо нього, утворюючи заданий поліедр. Якщо R_A/R_X менше за вказане у таблиці, то можуть утворюватися тільки координаційні поліедри з меншим КЧ. Геометрія координаційних поліедрів (крім квадрата та куба) зумовлена максимальним відштовхуванням між атомами оточення.

Таблиця 5. Координаційні поліедри, координаційні числа та критичні відношення атомних радіусів.

Поліедр	КЧ	R_A/R_B		Поліедр	КЧ	R_A/R_B
 Плоский трикутник, C_{3v}	3	0,155		 Квадратна антипризма, D_{4d}	8	0,645
 Тетраедр, T_d	4	0,225		 Куб, O_h	8	0,732
 Квадрат, D_{4h}	4	0,414		 Кубооктаедр, O_h	12	1,0
 Октаедр, O_h	6	0,414		 Гексагональний кубооктаедр, D_{3h}	12	1,0

Для іонних кристалів утворення тої чи іншої структури зумовлено правилами, що мають назву *правила Полінга*.

Перше правило Полінга полягає у тому, що стійкими є структури із найвищими можливими (в межах, заданих відношенням радіусів у Таблиці 5) координаційними числами. Причиною цього є ненасиченість та ненаправленість іонного зв'язку.

Друге правило, або правило електростатичної валентності пов'язане із компенсацією заряду іонів іонами протилежного знаку. «Сума валентних зусиль аніону» точно або приблизно (+/- 10-15%) дорівнює його заряду. Для складної структури, що складається з катіонів А, В та С, аніонів Х та інших аніонів, це можна виразити, як: $z_X \approx z_A \cdot n_A / KЧ_A + z_B \cdot n_B / KЧ_B + z_C \cdot n_C / KЧ_C$, де z_X, z_A, z_B, z_C – заряди відповідних частинок, n_A, n_B та n_C – кількості катіонів А, В та С, що зв'язані з аніонами Х, а $KЧ_A, KЧ_B$ та $KЧ_C$ – координаційні числа цих катіонів.

Для бінарних іонних сполук A_aX_x виконується співвідношення: $z_X / KЧ_X = z_A / KЧ_A$, пов'язане із простими валентними співвідношеннями.

Третє правило Полінга зумовлене електростатичним відштовхуванням між катіонами. Згідно ньому, найбільш енергетично вигідними є структури, у яких координаційні поліедри катіонів поєднуються вершинами, менш стійкими – ті, де вони поєднуються ребрами, і найменш стійкими ті, де вони поєднуються гранями. Це правило найсильніше проявляється для поліедрів з низьким КЧ (тетраедри)

Симетрія координаційного поліедру теж є вирішальним фактором його розташування у кристалічній ґратці. Повністю аналогічно до першого правила Китайгородського, симетрія позиції поліедру має бути підгрупою його власної симетрії. Тому, наприклад, іони у тетраедричному оточенні не можуть займати позиції з симетрією O_h (наприклад (0,0,0) у групі $Fm\bar{3}m$); а плоско-квадратний поліедр D_{4h} несумісний з позиціями T_d та C_{3v} у групі $F\bar{4}3m$ (правильні системи а-е, Табл. 5).

Розглянемо утворення поліедрів та їх симетрію у іонних сполуках. У вюрциті (рис. 41) відношення іонних радіусів складає $R_{Zn}/R_S = 0,83\text{\AA}/1,82\text{\AA} = 0,456$.

Максимальне можливе $KЧ_{Zn} = 6$, однак, оскільки зв'язок $Zn-S$ частково є ковалентним, утворюється $KЧ = 4$, координаційний поліедр Zn – тетраедр. Валентності цинку та сірки однакові, $KЧ_S = 4$, координаційний поліедр теж тетраедр.

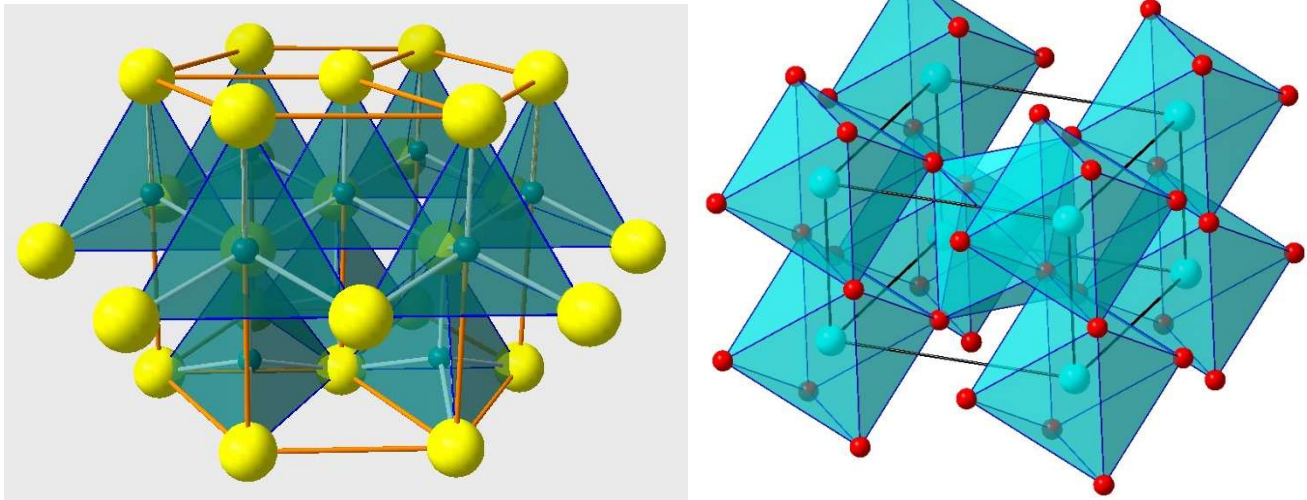


Рис. 41. Координаційні поліедри в структурах вюрциту та рутилу.

У просторовій групі $P6_3mc$ і цинк і сірка займають правильні системи точок з симетрією позиції C_{3v} , що є підгрупою T_d .

У рутилі $R_{Ti}/R_O = 0,64\text{\AA}/1,36\text{\AA} = 0,470$. Титан може проявляти $KЧ_{Ti} = 6$ (октаедр), що і має місце у цій структурі. $KЧ_O = 6 \cdot 2/4 = 3$, кожний атом O оточений плоским трикутником з атомів Ti . Симетрія позиції Ti у структурі – D_{2h} , O – C_{2v} . Ці групи є підгрупами точкових груп їх координаційних поліедрів. Очевидно, що входження координаційних поліедрів у відповідні структури може зумовити певне їх викривлення і пониження симетрії до відповідності із локальною симетрією, однак звичайно це викривлення є досить незначним.

Завдання до розділу 2

1. Чи можливі комірки Браве:

Кубічні базоцентровані, триклинні гранецентровані, тетрагональні об'ємноцентровані, тетрагональні гранецентровані, моноклінні гранецентровані, кубічні об'ємноцентровані.

Дайте пояснення, чому певні типи комірок можливі і така центровка - доцільна, а інші – ні.

2. Назвіть тип комірки Браве, сингонію та фактор-групу для записаних у міжнародній номенклатурі просторових груп:

$I2_12_12_1$; $P4_2/mmc$; $I\bar{4}2d$; $Pcc2$; $Ibca$; $P6_522$; $Fd3c$

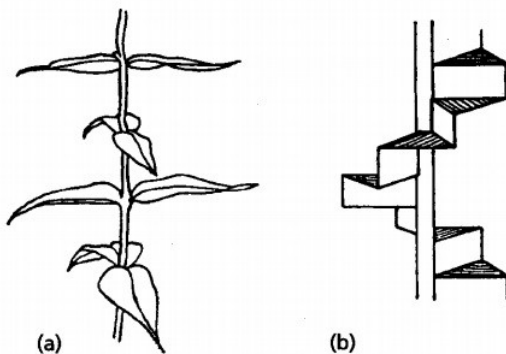
3. Встановіть сингонію ґратки, якщо вона:

а) кубічна, стиснута вздовж осі C_4 ; б) кубічна, стиснута вздовж двох осей C_4 ; в) кубічна, розтягнута вздовж осі C_3 ; г) Кубічна, стиснута вздовж гранної діагоналі до кута 120° ; д) Punkt «г», до довільного кута; е) Гексагональна, стиснута по короткій діагоналі ромба; ж) Гексагональна, розтягнута вздовж сторони а.

4. Вкажіть координати атомів у гранецентрованій, об'ємноцентрованій та бокоцентрованих елементарних комірках.

5. Бінарні сполуки A_xB_y кристалізуються у просторових групах, наведених у п. 2. Кожний вид атомів займає лише одну правильну систему точок. Випишіть для кожної з наведених груп можливі формули сполук та кількості формульних одиниць.

6. Встановіть, які гвинтові осі мають об'єкти на рисунку. Чи можливі такі осі у кристалічних ґратках?



7. Є 60 білочок. Кожна білочка живе з 3 котиками, а кожен котик – з 4 білочками. Скільки котиків?

Задача має відношення до теми «Симетрія кристалічних ґраток», яке саме?

8. Знайдіть у літературних джерелах або інтернеті параметри комірок, просторові групи симетрії та зайняті атомами (центрами молекул) правильні системи точок для наступних структур:

Мідь, α -залізо, магній, CsCl, NaCl, CaTiO_3 ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) CaF_2 , алмаз, графіт, лонсдейліт, шпінель, Cu_2O , пірит, марказит, CO_2 , вюрцит, сфалерит, BN (біла сажа), NiAs, MoS_2 , халькопірит; I_2 , CdI_2 , кварц, лід, циркон, анатаз, корунд, бензол.

Дозволяється використання готових *.cif файлів, у цьому разі параметри комірки, просторову групу та координати атомів виписати окремо.

Побудуйте у програмі Diamond (або іншій доступній програмі) кристалічні ґратки цих речовин. Встановіть, як саме розташовані у комірці елементи симетрії та симетричності, вказані у символі просторової групи. Встановіть симетрії позицій атомів та їх координаційні поліедри. Перевірте співвідношення між порядками просторової групи, симетрії позиції та кількістю формульних одиниць, а також між симетрією координаційного поліедру та симетрією позиції атома. Для іонних сполук за можливістю перевірте підпорядкованість їх структур правилам Полінга.

9. На основі правил Полінга встановіть, чому сполуки, що відносяться до структурного типу NaCl зустрічаються значно частіше, ніж сполуки, що кристалізуються у структурному типі NiAs.

10. Перовскіт кристалізується у просторовій групі $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, при цьому атоми титану розташовані у вершинах елементарної комірки, атоми кисню - на всіх її ребрах, а атом кальцію має координати (0,5; 0,5; 0,5). Встановіть формулу перовскіту, намалюйте його елементарну комірку та розрахуйте густину цього мінералу, якщо іонний радіус кисню становить $1,36\text{\AA}$, а титану - $0,64\text{\AA}$.

11. Тетрагональна елементарна комірка TiO_2 ($a = 0,46\text{ нм}$; $c = 0,30\text{ нм}$) містить один атом Ti в центрі та атоми Ti на всіх вершинах, а координати атому O: (0,305; 0,305; 0). Розрахуйте густину TiO_2 та відстань між атомом O та атомом Ti, що знаходиться у найближчій вершині комірки.

ЛІТЕРАТУРА

1. Шевченко Л. Л. Кристалохімія. Підручник. – К.: Вища школа, 1993.
2. Шевченко Л. Л. Кристалохімія. Практикум. – К.: Вища школа, 1981.
3. Шаскольская М. П. Кристаллография. – М.: Высшая школа, 1976.
4. Ogden J. Introduction to the molecular symmetry. – Oxford Chemistry Primers, 2001.
5. Зиман З. З. Основи структурної кристаллографії: Навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів. – Х.: ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2008. – 212 с.
6. Зоркий П. М. Симметрия молекул и кристаллических структур. – М.: МГУ, 1986.
7. Харгиттай И., Харгиттай М. Симметрия глазами химика. – М.: Мир, 1989.
8. Матеріали на сайті хімічного факультету Університетського коледжу Лондону: <http://img.chem.ucl.ac.uk/>
9. Кристаллографічний сервер Більбао: www.cryst.ehu.es
10. Кембриджська структурна база даних: <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>
11. Програма Diamond: www.crystalimpact.com/diamond
12. Словохотов Ю.Л. Материалы по курсу кристаллохимии. Ч. 1, 2. - Баку, 2011.
13. Колекція *.cif файлів у вільному доступі: <http://crystallography-online.com/>