КУРС
СТРУКТУРНАЯ ХИМИЯ
И КРИСТАЛЛОХИМИЯ

Лекции + Семинары – 48 часов

Лектор, автор курса

Доцент кафедры кристаллографии и кристаллохимии геологического ф-та МГУ,
Кандидат химических наук
Еремина Татьяна Александровна

Автор курса

Член.-корр. РАН,
зав. кафедрой кристаллографии и кристаллохимии
геологического ф-та МГУ,
декан геологического факультета,
доктор химических наук

Еремин Николай Николаевич

Информация - https://istina.msu.ru/profile/neremin/

Автор курса

Доцент кафедры кристаллографии и кристаллохимии, кандидат химических наук

Марченко Екатерина Игоревна

Информация - https://istina.msu.ru/profile/marchenko-ekaterina/

Лекция 1
Понятие «симметрия». Элементы симметрии. Сложные оси. Осевая теорема Эйлера. Вывод 32 классов точечной симметрии.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

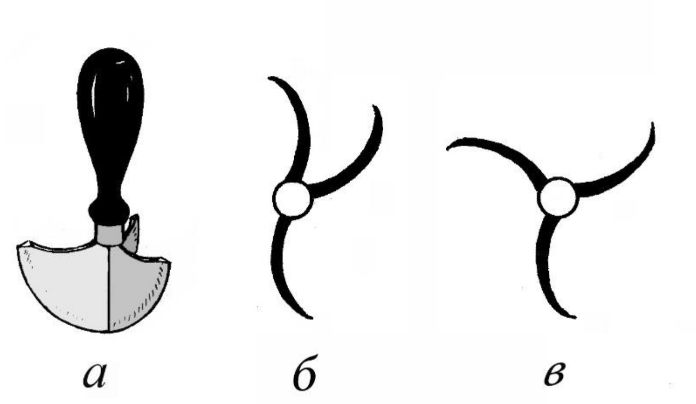
«**Симметрия** – это свойство геометрических тел повторять свои части»

Е.С.Федоров

Симметричная фигура - Объект, который может быть совмещен сам с собой определёнными преобразованиями, например, поворотами или отражениями.

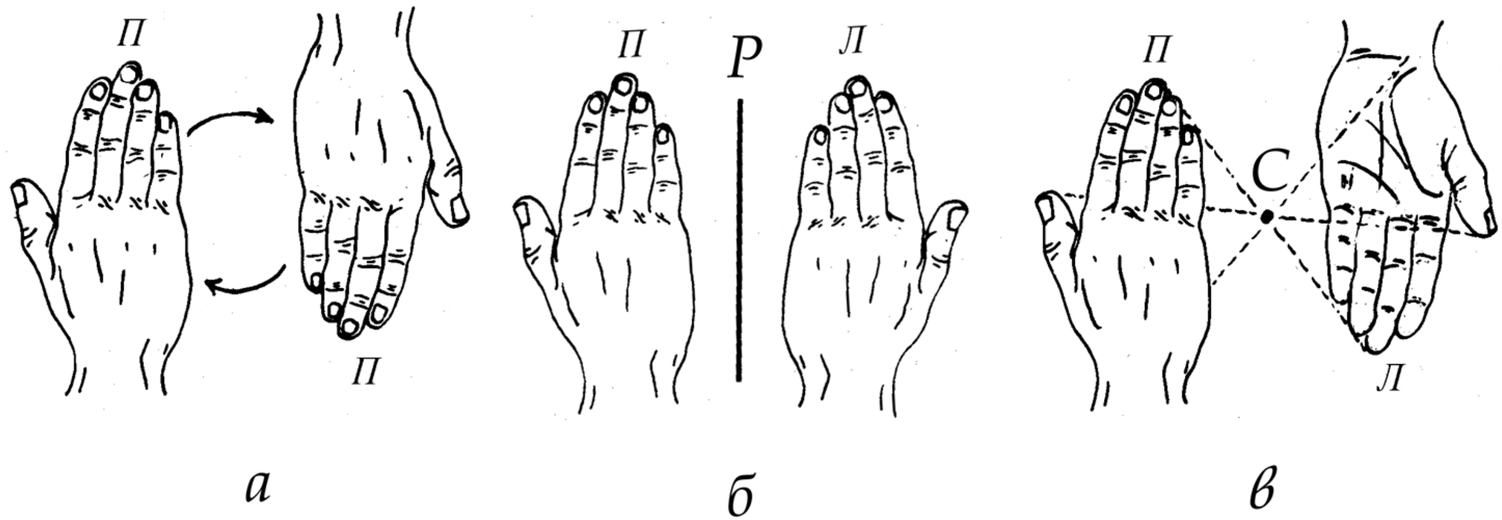
Операция симметрии - Преобразование, совмещающее симметричную фигуру с собой. (Обычно это поворот, или отражение)

Элемент симметрии - Вспомогательные геометрические образы (точки, прямые, плоскости), с помощью которых обнаруживается симметрия фигур



а – резак, обладающий поворотной осью 3-го порядка,
б – «несимметричная» фигура с произвольным расположением лопастей,
в – симметричная фигура (лопасти повернуты одна относительно другой на 120°)

В зависимости от характера преобразования различают *элементы симметрии I и II родов*.



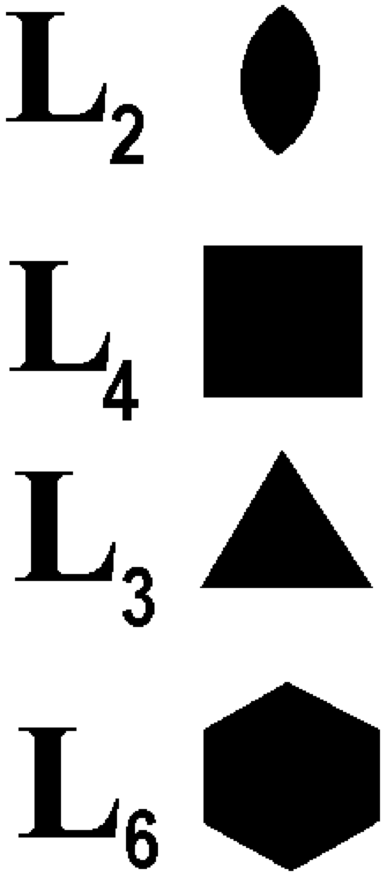
Элементы симметрии I рода *связывают друг с другом* ***конгруэнтно равные*** *фигуры* (греч. *congruens* - совмещающийся), т.е. фигуры, совмещающиеся при наложении (вложении) – правые (П) с правыми, левые (Л) с левыми.

Элементы симметрии II рода *связывают друг с другом* ***энантиоморфные*** *(греч. enantios – противоположный, morphe – форма), т.е. зеркально равные фигуры или их части – П с Л.*

Операция симметрии - Поворот

Элемент симметрии - Поворотная ось L_n=360°/α,
где n – порядок оси, α - элементарный угол поворота

Обозначение

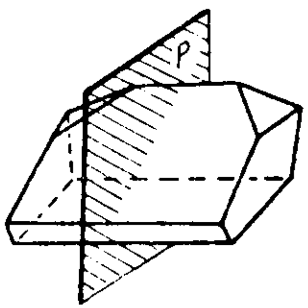


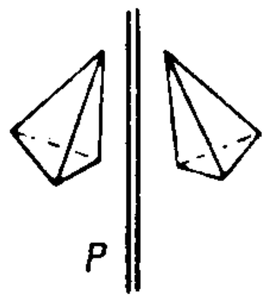
Операция симметрии - Отражение

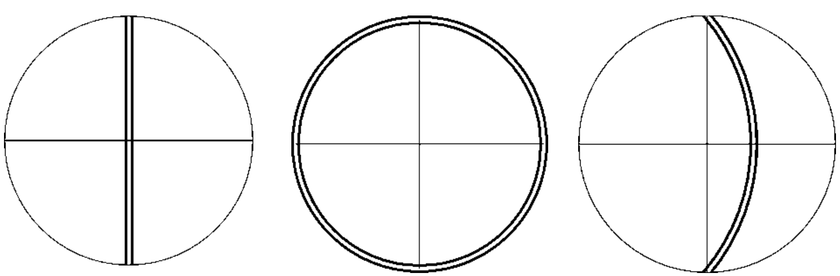
Элемент симметрии –
Зеркальная плоскость P

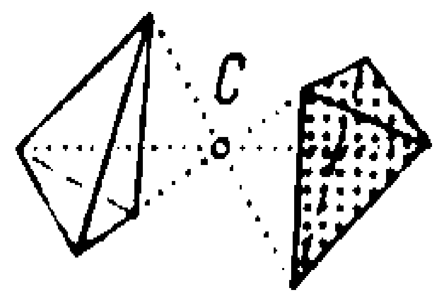
Элемент симметрии –
Центр симметрии = центр инверсии C

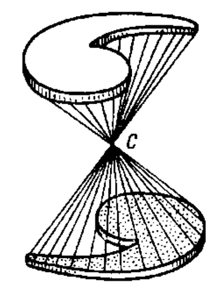
Обозначение

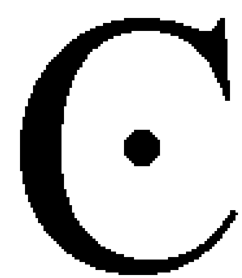






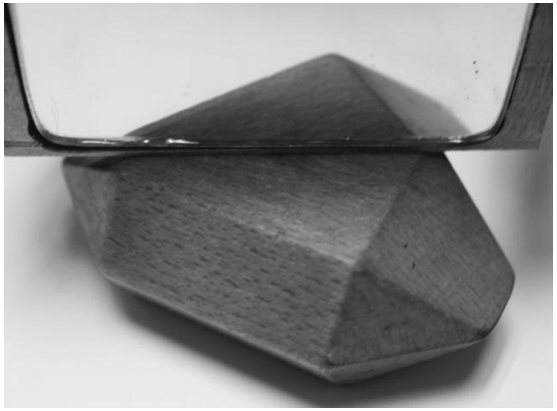






Элемент симметрии – Зеркальная плоскость

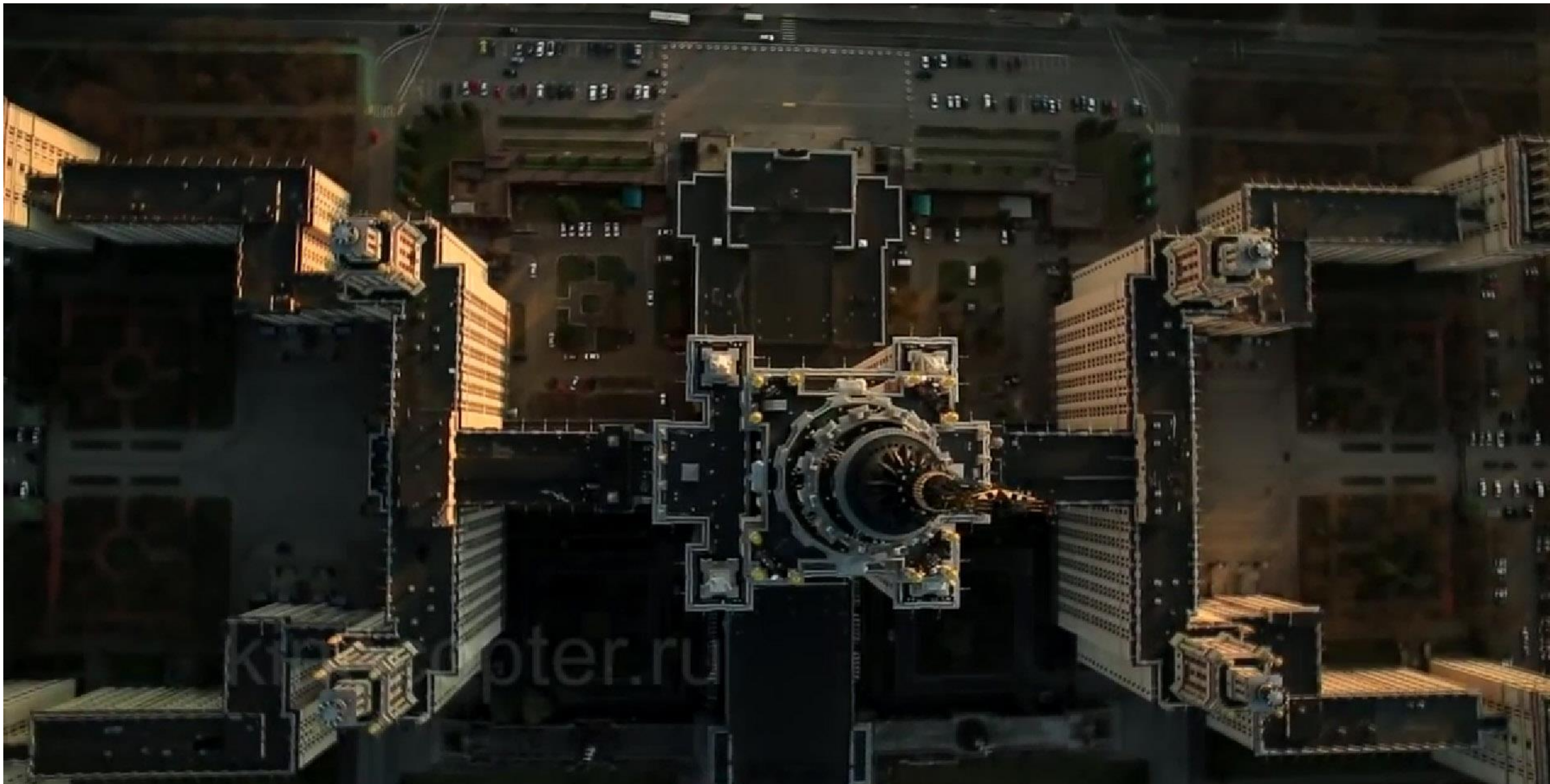
Объект, обладающий зеркальной плоскостью, разбивается этим элементом симметрии на две зеркально равные – энантиоморфные – части. Для определения наличия зеркальной плоскости в объекте полезно иметь наготове прямоугольное зеркальце. При прикладывании его к объекту отражение должно в точности соответствовать закрываемой части фигуры



слева – зеркало приложено правильно и символизирует наличие в этом месте плоскости *P*;
справа – зеркало приложено неверно, плоскости нет

Есть еще элементы..
Но о них чуть позже

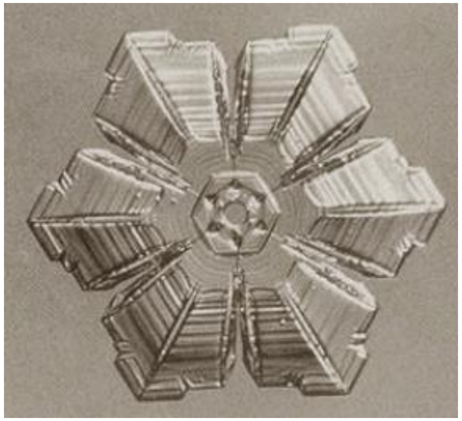
Поиграем

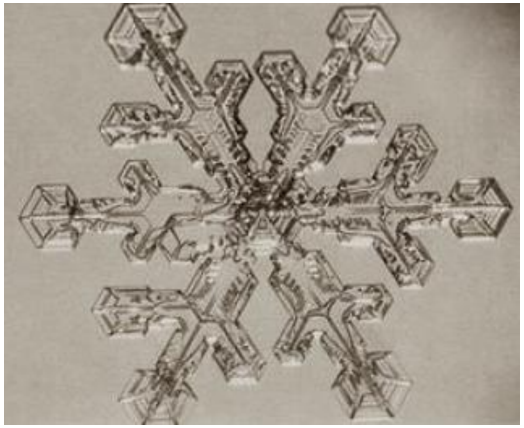


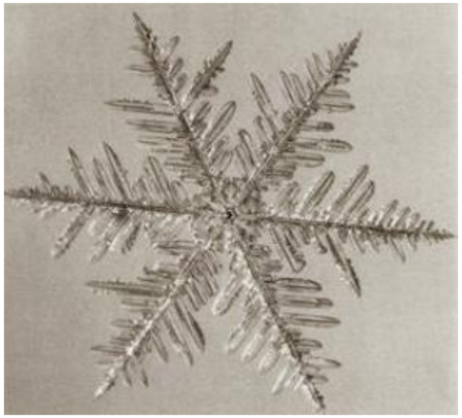
Поиграем

Поиграем

Поиграем







Поиграем

Волшебство кристаллического мира

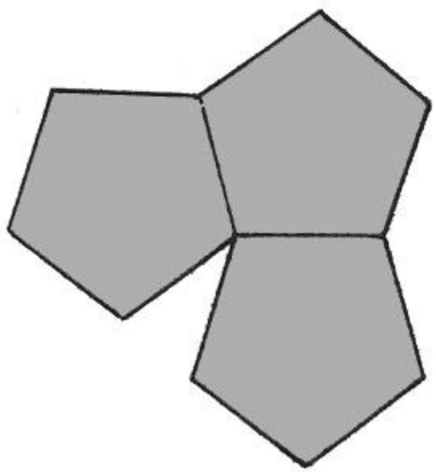
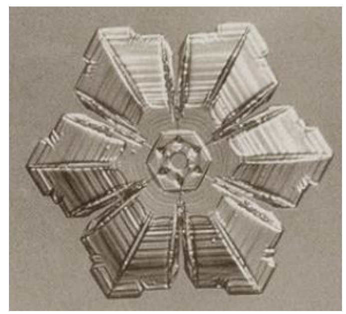
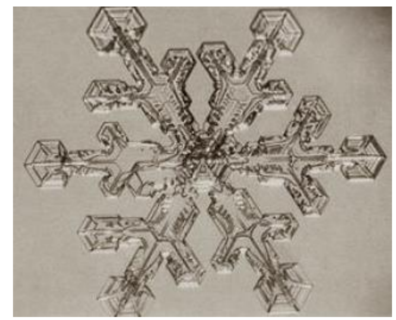
В кристаллах нет осей 5-го и выше 6-го порядков.

Основной закон симметрии кристаллов, установленный эмпирически, но впоследствии подтвержденный строением кристаллов.

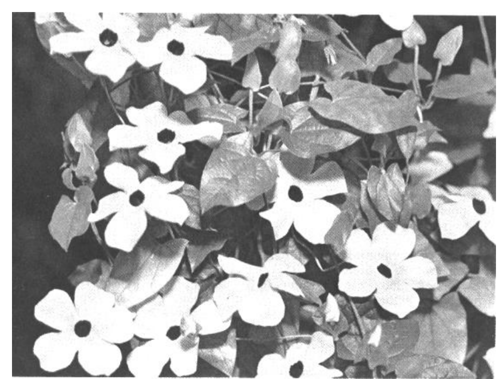
В кристаллических многогранниках порядок осей ограничен числами 1, 2, 3, 4, 6

Рене Жюст Гаюи (1743 – 1822 гг.)

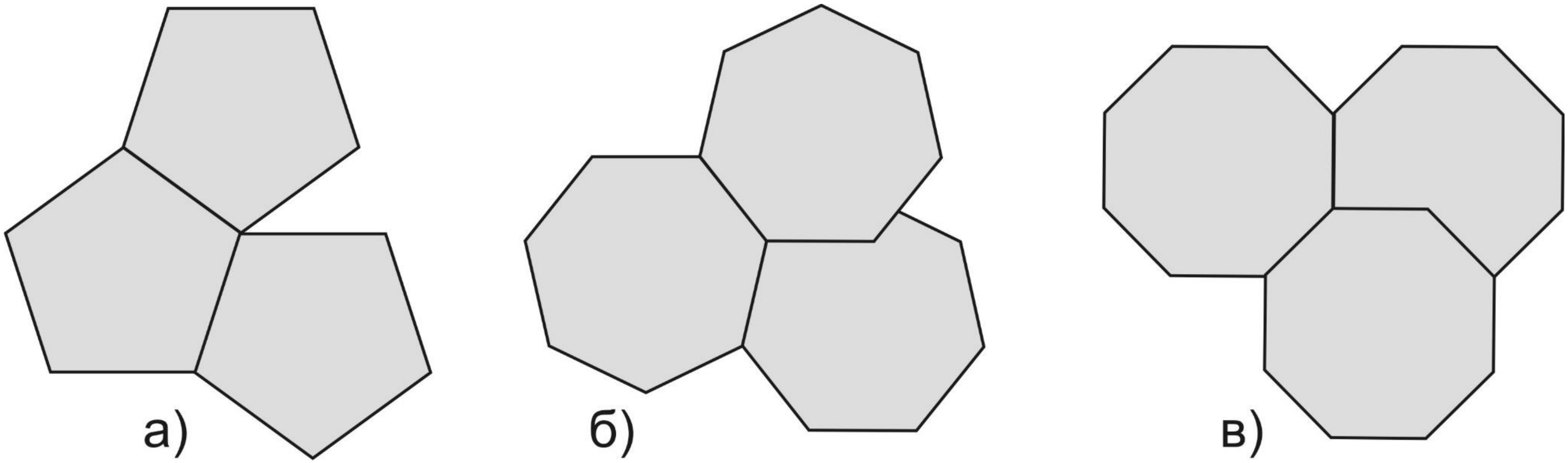
Нельзя правильными пяти- или n-угольниками (где $n > 6$) выполнить все двухмерное пространство без остатка

Снежинки всегда 6 лучевые
(а цветы – не всегда!)



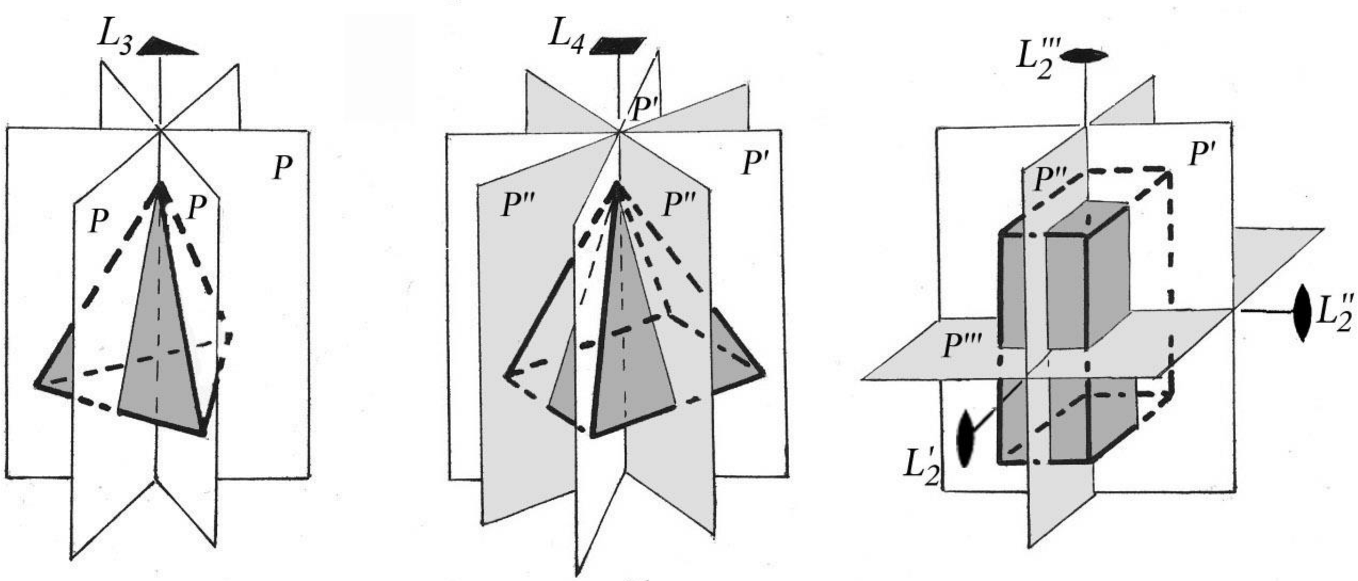
Шестиугольниками все двухмерное пространство без остатка заполнить можно!!



(доказано пчелами много миллионов лет назад)

Эквивалентные и неэквивалентные элементы симметрии

Эквивалентные элементы симметрии, связанны какими-либо операциями симметрии данного кристалла.



а б в

Эквивалентные и неэквивалентные элементы симметрии:

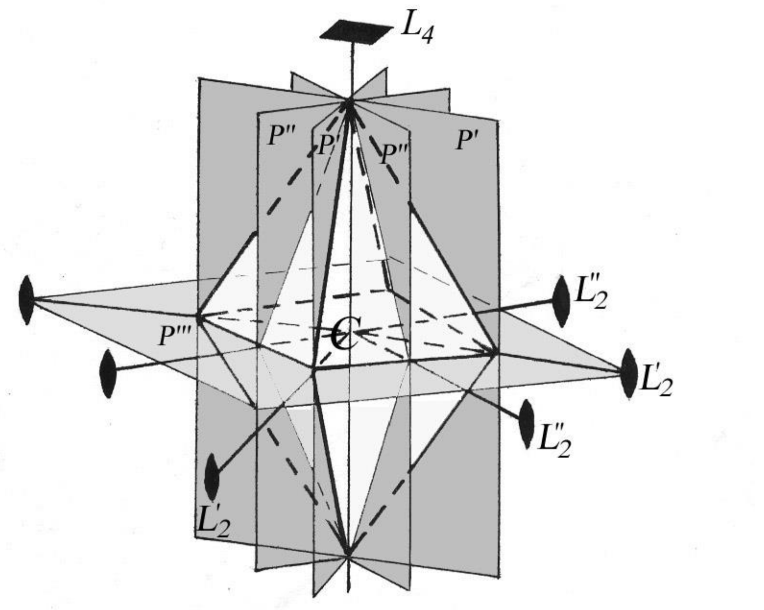
а – $L_3 3P$, *б* – $L_4 4P = L_4 2P' 2P''$; *в* –$3L_2 3P = L_2' L_2'' L_2''' P' P'' P''' C$

Описание элементов симметрии

При описании симметрии кристаллов выявленный комплекс элементов симметрии, называемый *классом* (или *точечной группой симметрии)*, записывается в строчку в следующей последовательности:

1) поворотные оси высшего порядка (если они присутствуют),
2) поворотные оси 2-го порядка,
3) зеркальные плоскости симметрии,
4) центр инверсии (если есть).

$$L_4 2L`_2 2L``_2 2P`2P``P```C$$



Проецирование

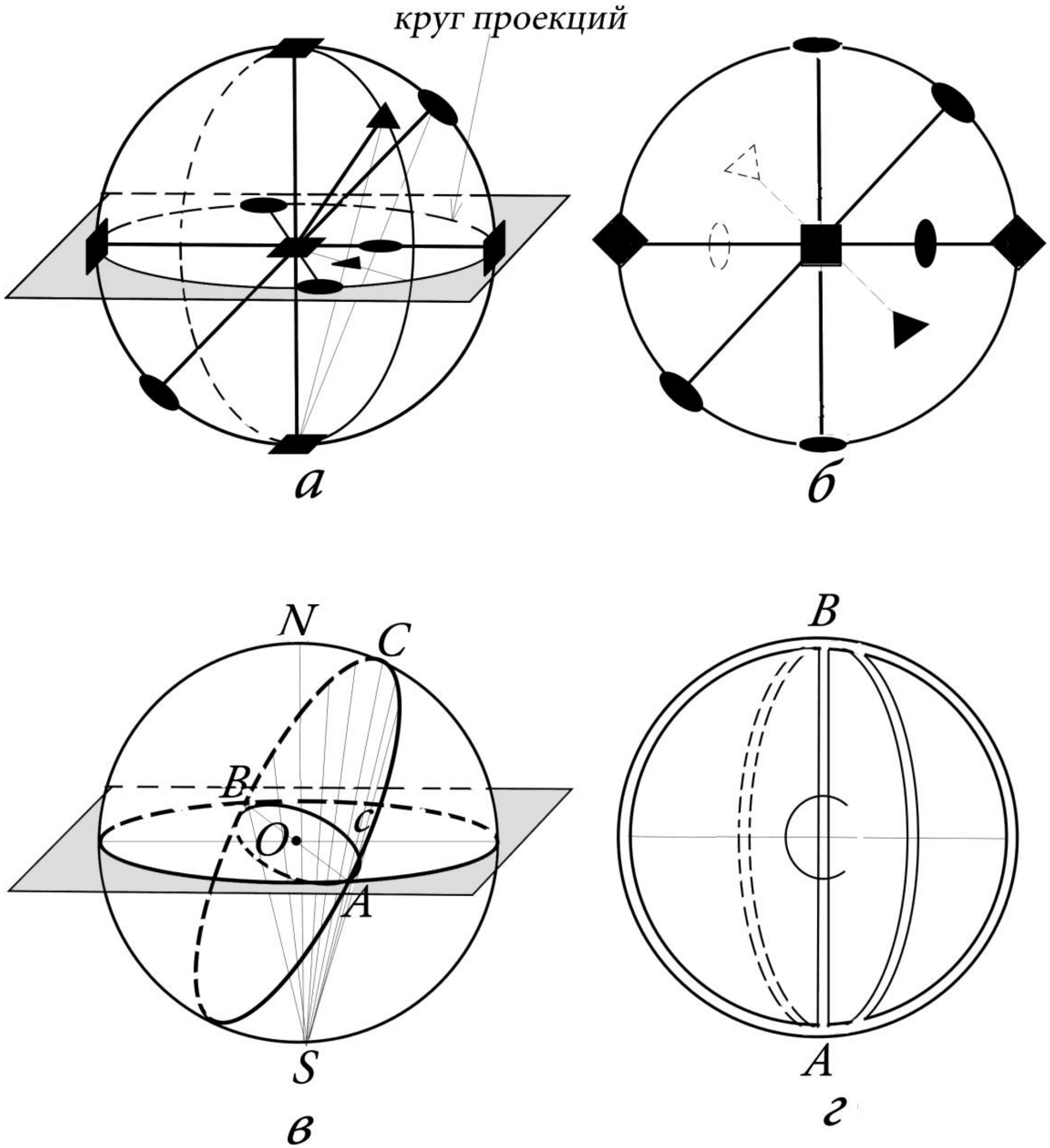
Проецирование элементов симметрии

Для получения полного чертежа класса симметрии необходимо найти и **зафиксировать в пространстве** элементы его симметрии, Для этого следует последовательно прибегнуть к двум способам проецирования кристаллов:

1) Мысленно построить ***сферическую проекцию (сфера условно бесконечного радиуса)***

2) Построить ***стереографическую проекцию*** (плоский образ ***сферической проекции***) элементов симметрии кристалла

Стереографические проекции элементов симметрии



Сколько всего есть элементов симметрии в кристаллах?

L_1, L_2, L_3, L_4, L_6

P, C

Все?

не совсем…

Дело в том, что к элементам симметрии II-го рода относятся как обычные элементы известные в быту:

зеркальные плоскости ***центр инверсии***

и волшебные элементы доступные кристаллографам:

зеркально-поворотные оси

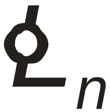
инверсионные оси

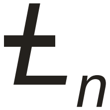
Волшебные элементы симметрии 2 рода

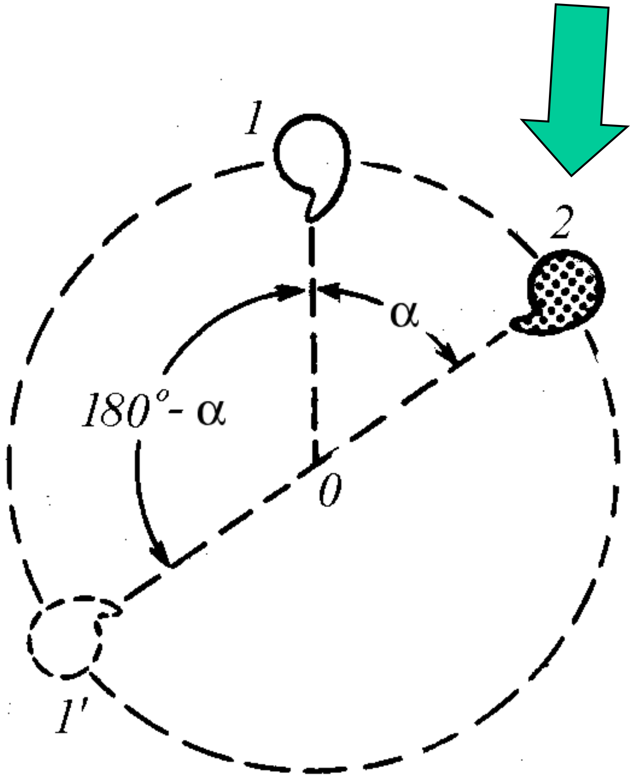
Волшебные элементы симметрии.

Есть ли они в кристаллах или это выдумка?

Волшебные (сложные) элементы симметрии позволяют совмещать фигуры путем <u>двойной мнимой</u> операции – поворота (операции I-го рода) и отражения в плоскости или инверсии в точке (операции II-го рода). <u>При этом промежуточного результата нет! Отдельных операций нет. Есть только суперпозиция</u>

зеркально-поворотные оси 

инверсионные оси 



Зависимость между зеркальным (угол поворота α) и инверсионным (угол поворота $\alpha' = 180° - \alpha$) поворотами

(Операция каждой зеркальной оси с элементарным углом поворота α может быть заменена операцией инверсионной оси с элементарным углом поворота $\alpha' = 180° - \alpha$)

?

Давайте теперь зададим сами себе вопрос: а зачем это надо?

Нельзя ли эти на **<u>первый взгляд надуманные</u>** преобразования заменить набором простых, уже знакомых нам, элементов симметрии?

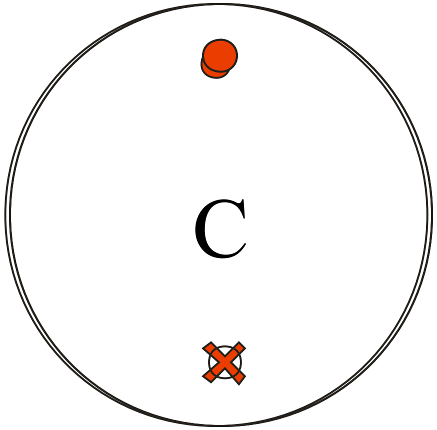
Проверим все варианты.

N	$Ł_n(\alpha)$	$Ł_n(\alpha')$	Что это?
1	$n=1$ ($\alpha=0$)	$n=2$ ($\alpha=180$)	плоскость! (P_z)
2			
3			
6			
4			

Оказывается, по утрам мы смотримся в инверсионную ось второго порядка

Типичная инверсионная ось второго порядка

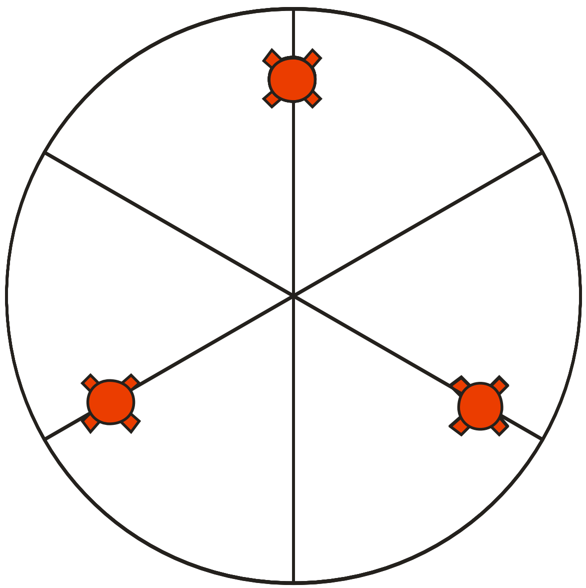
Проверим все варианты.



N	$Ł_n(\alpha)$	$Ł_n(\alpha')$	Что это?
1	$n=1$ ($\alpha=0$)	$n=2$ ($\alpha=180$)	плоскость! (P_z)
2	$n=2$ ($\alpha=180$)	$n=1$ ($\alpha=360$)	центр!
3			
6			
4			

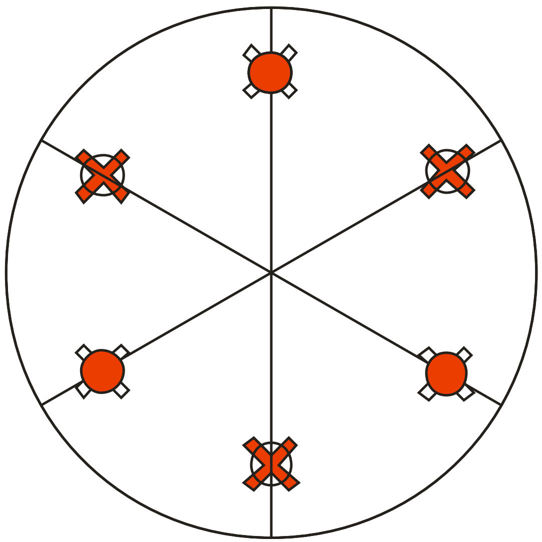
Типичная инверсионная ось первого порядка

Проверим все варианты.



N	$\mathring{L}_n(\alpha)$	$L_n(\alpha')$	Что это?
1	$n=1$ ($\alpha=0$)	$n=2$ ($\alpha=180$)	плоскость! (P_z)
2	$n=2$ ($\alpha=180$)	$n=1$ ($\alpha=360$)	центр!
3	$n=3$ ($\alpha=120$)	$n=6$ ($\alpha=60$)	L_3+P_z!
6			
4			

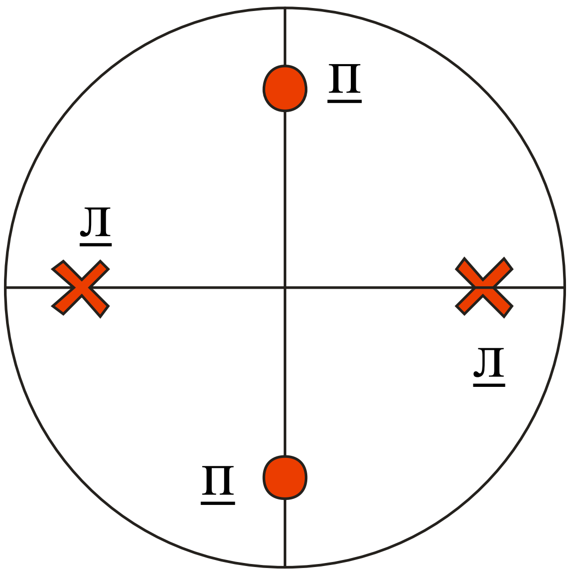
Проверим все варианты.



N	Ł$_n(\alpha)$	Ł$_n(\alpha')$	*Что это?*
1	$n=1\ (\alpha=0)$	$n=2\ (\alpha=180)$	плоскость! (P_z)
2	$n=2\ (\alpha=180)$	$n=1\ (\alpha=360)$	центр!
3	$n=3\ (\alpha=120)$	$n=6\ (\alpha=60)$	L_3+P_z!
6	$n=6\ (\alpha=60)$	$n=3\ (\alpha=120)$	L_3+C
4			

Похоже чудес на свете нет…

Проверим все варианты.

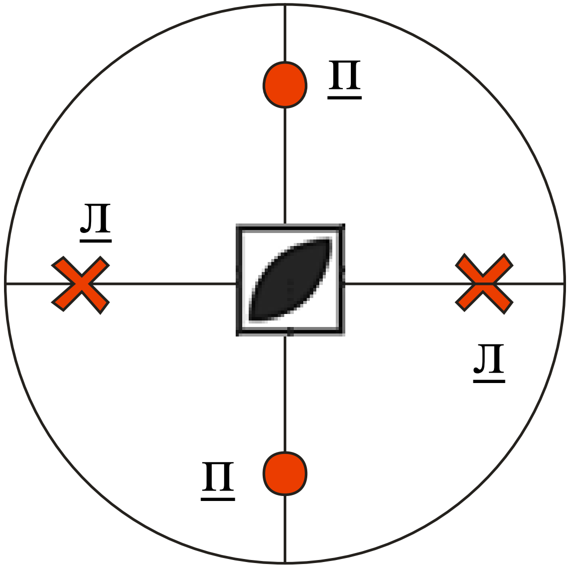


N	$\overset{\circ}{L}_n(\alpha)$	$\bar{L}_n(\alpha')$	*Что это?*
1	*n=1 (α=0)*	*n=2 (α=180)*	плоскость! (P_z)
2	*n=2 (α=180)*	*n=1 (α=360)*	центр!
3	*n=3 (α=120)*	*n=6 (α=60)*	L_3+P_z!
6	*n=6 (α=60)*	*n=3 (α=120)*	L_3+C
4	*n=4 (α=90)*	*n=4 (α=90)*	

Что это?

Зеркально-поворотную ось 4-го порядка невозможно заменить <u>простыми</u> элементами симметрии!

Проверим все варианты.



N	$\mathring{L}_n(\alpha)$	$\bar{L}_n(\alpha')$	*Что это?*
1	*n=1 (α=0)*	*n=2 (α=180)*	плоскость! (P_z)
2	*n=2 (α=180)*	*n=1 (α=360)*	центр!
3	*n=3 (α=120)*	*n=6 (α=60)*	L_3+P_z!
6	*n=6 (α=60)*	*n=3 (α=120)*	L_3+C
4	*n=4 (α=90)*	*n=4 (α=90)*	Чудо

Что это?

Именно поэтому эта ось имеет свое графическое обозначение – темный знак Фюзо в светлом квадратике. Более того, она присутствует в реальных кристаллах, что «узаконивает» все учение о зеркально-поворотных осях.

Итого. Сколько всего есть элементов симметрии в кристаллах?

Легко и просто :)

L_1, L_2, L_3, L_4, L_6

$\text{Ł}_1(C)$, $\text{Ł}_2(P)$, $\text{Ł}_3(L_3C)$, Ł_4, $\text{Ł}_6(L_3P)$

Кристаллы живут в мире простых и волшебных осей симметрии!

Немного включим теорию групп

Группой называется множество объектов (G) любой природы с заданной бинарной операцией ($*$), если для любой пары элементов (a и b) этого множества G определен третий результирующий элемент $c = a * b$ того же множества.

При этом группой будет лишь такое множество с заданной бинарной операцией, для которого выполняются следующие условия:

1) ассоциативности : $(a * b) * c = a * (b * c)$

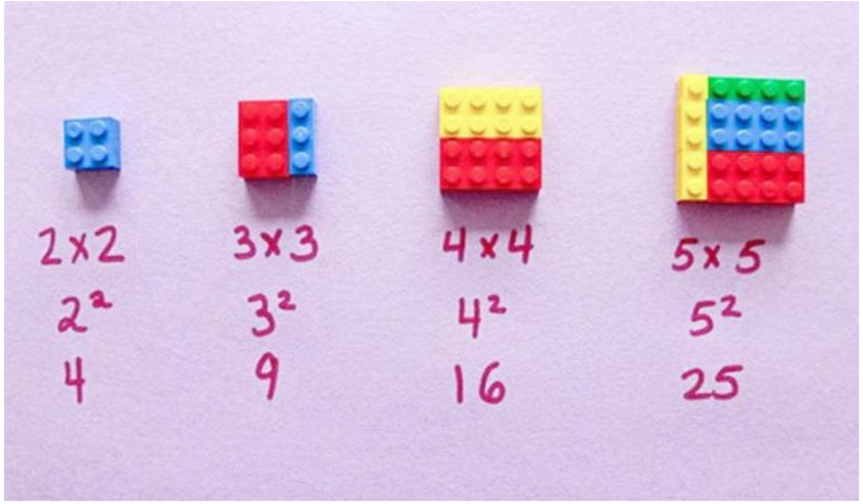
2) существования единичного члена (е) - такого единичного элемента, что для любого элемента группы будет выполняться равенство $e * a = a * e = a$

3) обратимости – для любого элемента а существует элемент a^{-1} ***из того же множества, называемый обратным элементом к элементу а, такой, что*** $a * a^{-1} = a^{-1} * a = e$.

Главной особенностью симметрических операций является то, что полная их совокупность для любого объекта ***всегда образует группу***.

Это позволяет теорию симметрии кристаллов рассматривать как ***<u>раздел математической теории множеств</u>*** и **использовать математический аппарат теории абстрактных групп** при изучении законов симметрии кристаллов, придавая им конкретное геометрическое или физическое содержание.

И наоборот:
позволяет понять математические абстракции



с использованием живых кристаллографических примеров

Осевая теорема Эйлера

Взаимодействие двух осей симметрии n-го порядка, поворотных или инверсионных, приводит к возникновению проходящей через точку их пересечения третьей оси симметрии.

При этом результирующая ось окажется поворотной, если исходными будут две одинаковые оси (обе поворотные или обе инверсионные),

инверсионной, если исходные оси будут разного типа.

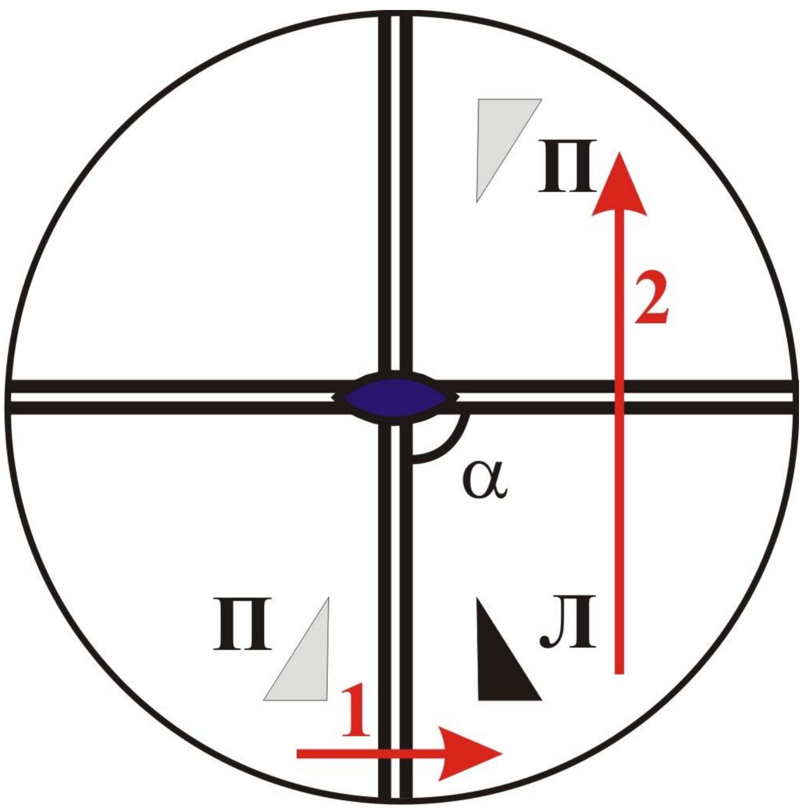
Стрелками показано перемещение студентов при последовательном вращении вокруг пересекающихся в центре Земли поворотных осей симметрии. А, В и С – путь по поверхности Земли:
А – Москва - Симферополь,
В – Симферополь - Миасс,
С – Миасс – Москва.

Сформулируем это в виде правила: *две операции симметрии* (А и В), *встретившись вместе,* ***всегда*** *порождают третью* (С). *При этом они равноправны:* А *и* С *порождают* В, В *и* С → А. Более того, А+В+С=1 (возникает операция идентичности: студенты изначально были в Москве, в ней в итоге и оказались).

Ладно, ясно что появится третья ось. А где ее искать???

Частные случаи

Случай 1. (A = *P*, B = *P*). Две плоскости пересекаются под определенным углом, например 90 градусов.

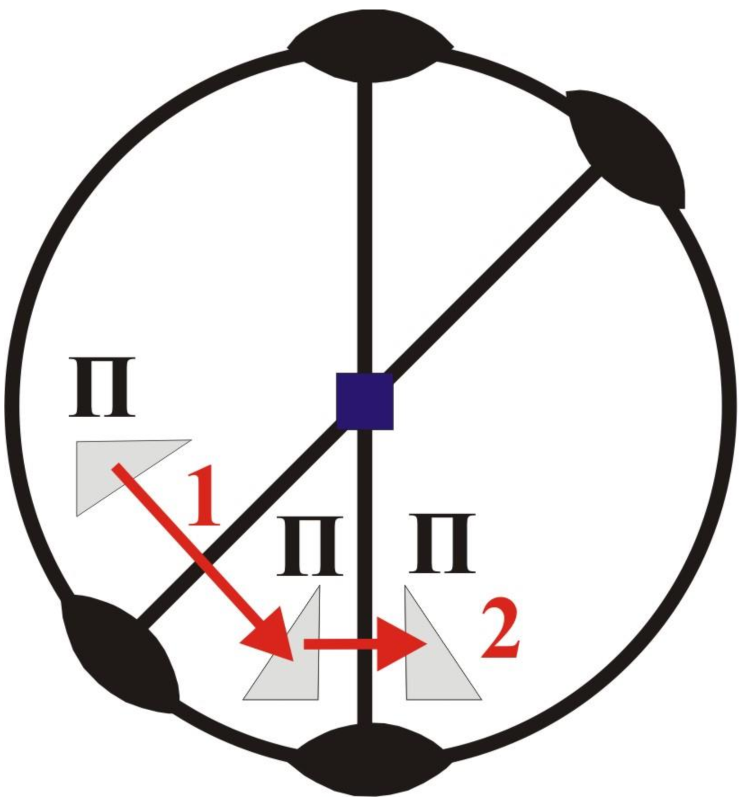


Если рассмотреть этот пример в общем виде, то получится следующее правило:

*Если встречаются под углом α две **инверсионные** оси 2 порядка, то результатом их взаимодействия будет **поворотная** ось порядка 360/2α.*

Частные случаи

Случай 2. (A = L_2, B = L_2). Две оси второго порядка пересекаются под определенным углом, например, 45°

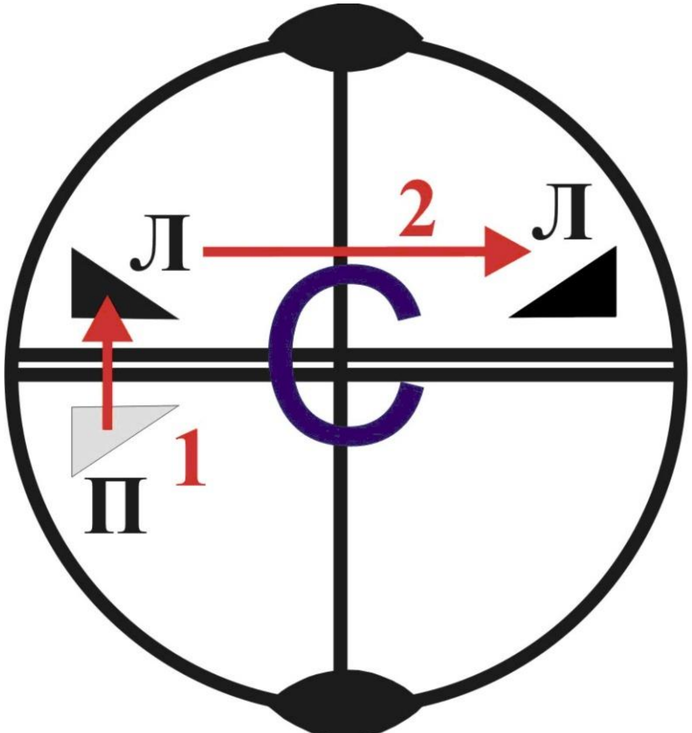


Если рассмотреть этот пример в общем виде, то получится следующее правило:

Если встречаются под углом α две ***поворотные*** *оси второго порядка, то результатом их взаимодействия будет* ***поворотная*** *ось порядка 360/2a.*

Частные случаи

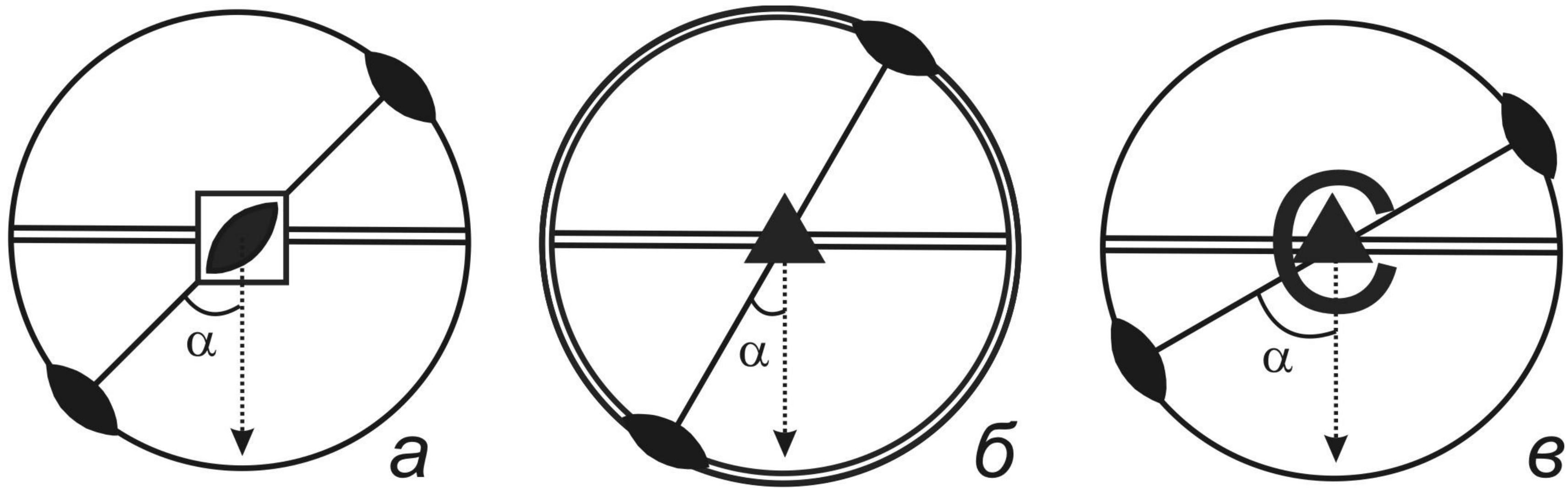
Случай 3. (A = P, B = L_2)



Операция отражения в зеркальной плоскости с последующим поворотом вокруг вертикальной оси 2-го порядка, перпендикулярной этой плоскости, приводит к появлению нового элемента симметрии – центра инверсии С = «С».

Это сочетание (L_2-P-C) очень важно и часто встречается в кристаллах. Обратим внимание, что при наличии центра и плоскости возникнет ось второго порядка, а при наличии центра и оси второго порядка – плоскость. А если рассмотреть этот пример в общем виде?

*Если встречаются под углом α п**оворотная** и **инверсионная** ось второго порядка, то результатом их взаимодействия будет **инверсионная** ось порядка 360/2α.*



В результате взаимодействия инверсионной и поворотной оси

а) под 45 градусов возникнет инверсионная 4-ого

под 30 градусов инверсионная 6-ого (= L_3P)

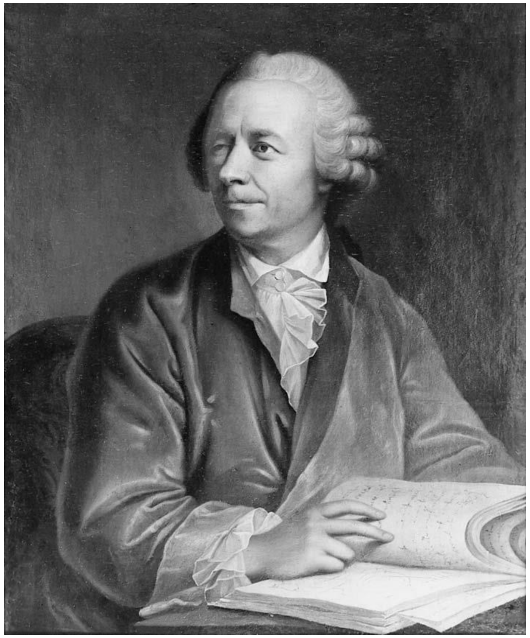
под 60 градусов инверсионная 3-его (=L_3C)

Работая с кристаллами, исследователи обратили внимание на то, что элементы симметрии располагаются в них не случайно, а закономерным образом.

Полный набор элементов симметрии строго определенным образом располагающихся по отношению друг к другу называется ***классом симметрии***.

Можно убедиться в том, что сочетания симметрических операций (а, следовательно и элементов симметрии) не случайны, а образуют группы симметрии ***с конечным числом членов***.

Число классов симметрии бесконечно (узнаем позже), но в кристаллах, где могут существовать только оси определенных целочисленных порядков, число классов закономерно сокращается до **тридцати двух**.



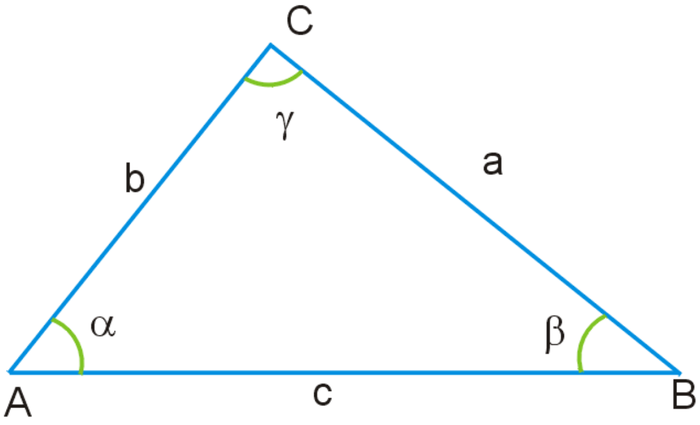
Леонард Эйлер (1707-1783 гг.)

Современный вид **сферической тригонометрии** придал Эйлер - математик, физик, астроном. Швейцарец по происхождению он с 1727 г. работал в России, а с 1741 г. – в Берлине. Автор более 800 работ, оказавших значительное влияние на развитие науки.

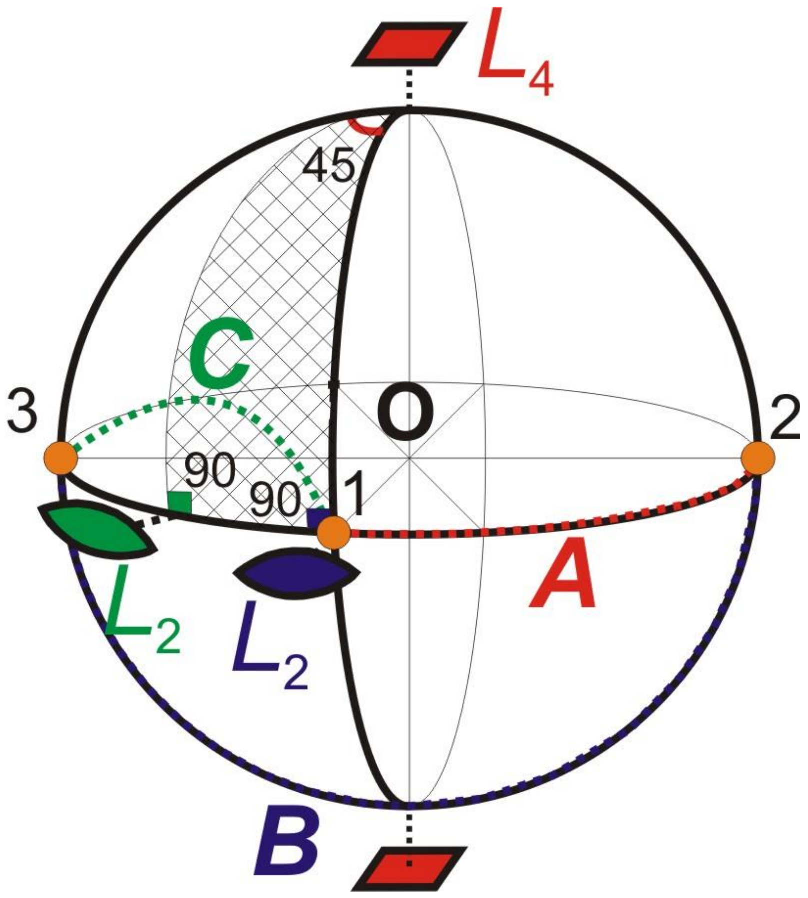
Геометрия на плоскости и на поверхности сферы разительно отличаются друг от друга

***Например*.**

На плоскости сумма внутренних углов треугольника всегда равна 180 градусам



А на сфере – не совсем…..



К взаимосвязи углов поворота осей и перемещения точки по поверхности сферы. ***A***, ***B*** и ***C*** – путь, пройденный точкой в результате последовательного поворота вокруг осей L_4, L_2 и L_2, соответственно.

Сферический треугольник с углами 45˚, 90˚ и 90˚ (сумма внутренних углов 225˚) выделен штриховкой.

Таким образом:

В сферическом треугольнике ABC, углы A, B и C при вершинах равны **ПОЛОВИНАМ** элементарных углов поворота осей, осуществляющих повороты, т. е.

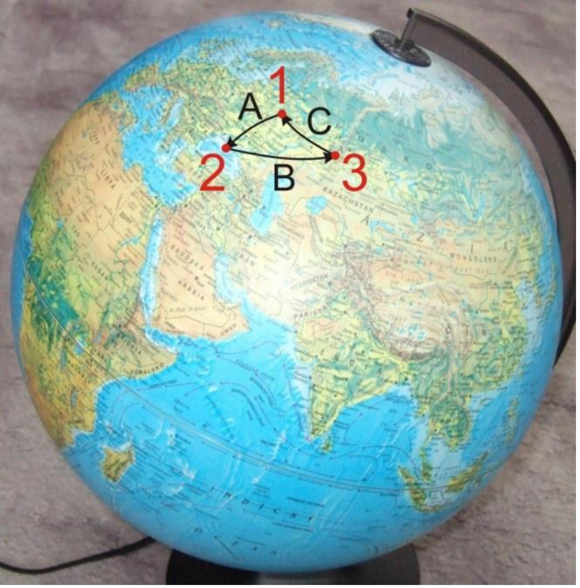
$A = \alpha/2$, $B = \beta/2$ и $C = \gamma/2$.

Эйлер также показал, что для сферических треугольников

Сумма углов (S) не должна превышать 540° и должна быть больше 180°

$$(180° < S \le 540°)$$

- А так как возможными для кристаллов могут быть лишь оси симметрии порядков 1, 2, 3, 4, 6 т.е. углы между сторонами сферического треугольника могут быть равны соответственно ***половинам элементарных углов поворотов этих осей***: 180°, 90°, 60°, 45° и 30° соответственно.



При перемещении по дугам по поверхности Земли не важна величина дуги перемещения *A*, *B* и *C* по поверхности Земли.

Однако, для наличия осей вращения (поворотных или инверсионных) **<u>с целым *n*</u>** на сферический треугольник, символизирующий поездку 1-2-3-1,

накладываются определенные

дополнительные условия существования.

Допустимые сочетания углов:

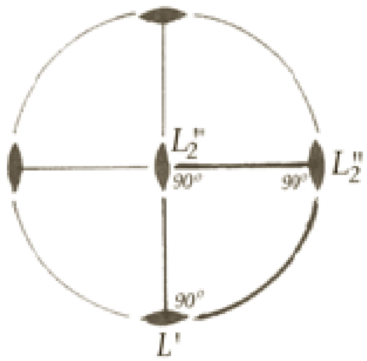
Сочетания осей	Сумма углов
$L_1\ L_1\ L_1$	540° совсем грустно… одни оси L_1
$L_2\ L_1\ L_1$	360+90=450° повеселее…
$L_3\ L_1\ L_1$	360+60=420° повеселее…
$L_4\ L_1\ L_1$	360+45=405° повеселее…
$L_6\ L_1\ L_1$	360+30=390° повеселее…

Допустимые сочетания углов:

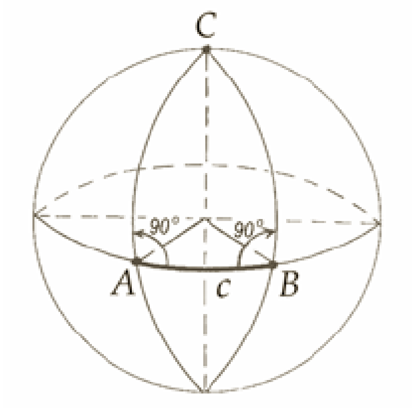
Сочетания осей   Сумма углов

$L_2\ L_2\ L_2$ $90° + 90° + 90° = 270°$

$L_2\ L_2\ L_1$ *– нет!! Понятно почему?*



$L_2\,L_2\,L_2$

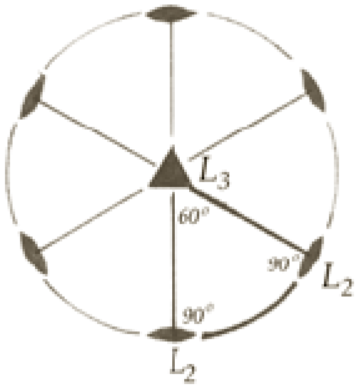


для этого треугольника все углы между осями окажутся равными 90°. Зафиксировав положения этих осей на сфере, можно вычертить и стереографическую проекцию полученного осевого класса симметрии $L_2\ L_2\ L_2$,

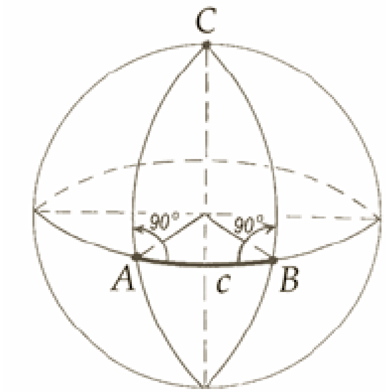
где все оси 2-го порядка будут неэквивалентны друг другу

Допустимые сочетания углов:

Сочетания осей	Сумма углов
$L_2\, L_2\, L_2$	$90° + 90° + 90° = 270°$
$L_3\, L_2\, L_2$	$60° + 90° + 90° = 240°$



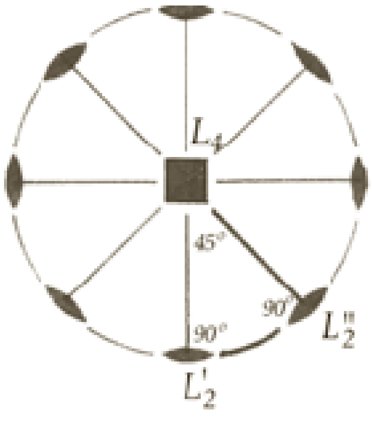
$L_3\ L_2\ L_2$



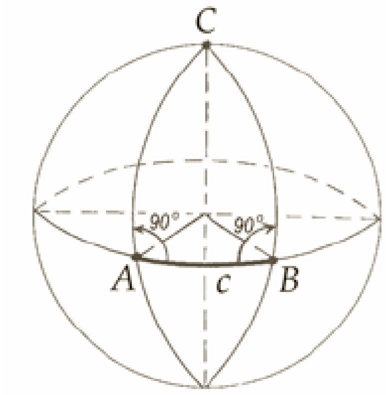
две стороны между осями L_3 - L_2 будут равны 90°, а угол между осями L_2 – L_2 = 60°. Нанеся выходы осей на сферу и построив стереографическую проекцию, получим (после размножения элементов симметрии друг другом) также осевой класс – $L_3 3L_2$, где все три оси 2-го порядка будут связаны поворотами на 120° вокруг оси L_3, а следовательно, эквивалентны

Допустимые сочетания углов:

Сочетания осей	Сумма углов
$L_2\,L_2\,L_2$	$90° + 90° + 90° = 270°$
$L_3\,L_2\,L_2$	$60° + 90° + 90° = 240°$
$L_4\,L_2\,L_2$	$45° + 90° + 90° = 225°$



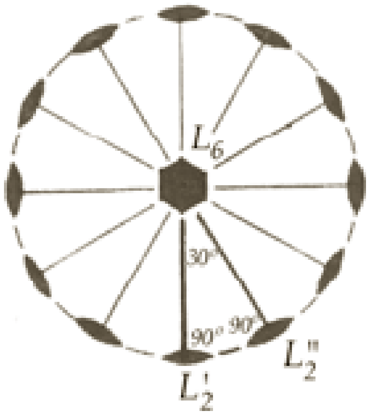
$L_4 \; L_2 \; L_2$



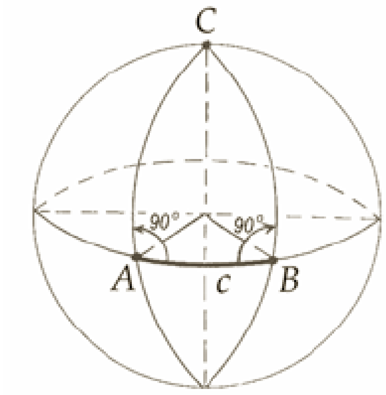
две стороны между осями L_4-L_2 = 90°, сторона L_2-L_2 = 45°. Вычертив этот сферический треугольник и построив стереографическую проекцию, увидим, что получен класс симметрии с одной осью L_4 и четырьмя побочными осями L_2, разбивающимися на два неэквивалентных между собой семейства – класс $L_4 2L_2 2L_2$

Допустимые сочетания углов:

Сочетания осей	Сумма углов	
$L_2\, L_2\, L_2$	$90° + 90° + 90° = 270°$	
$L_3\, L_2\, L_2$	$60° + 90° + 90° = 240°$	
$L_4\, L_2\, L_2$	$45° + 90° + 90° = 225°$	
$L_5\, L_2\, L_2$	$36° + 90° + 90° = 216°$	не в кристаллах
$L_6\, L_2\, L_2$	$30° + 90° + 90° = 210°$	



L_6 L_2 L_2



две стороны $L_6 - L_2 = 90°$, сторона $L_2 - L_2 = 30°$. В итоге вновь получаем осевой класс – L_6 $6L_2$ = также с двумя неэквивалентными семействами осей 2-го порядка $L_6 3L_2 3L_2$

Допустимые сочетания углов:

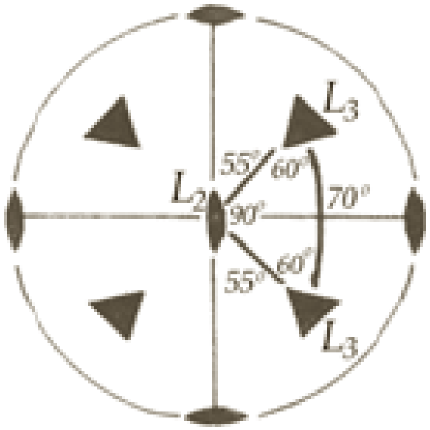
Сочетания осей	Сумма углов	
$L_2\ L_2\ L_2$	90° + 90° + 90° = 270°	
$L_3\ L_2\ L_2$	60° + 90° + 90° = 240°	
$L_4\ L_2\ L_2$	45° + 90° + 90° = 225°	
$L_5\ L_2\ L_2$	36 °+ 90° + 90° = 216°	не в кристаллах
$L_6\ L_2\ L_2$	30° + 90° + 90° = 210°	
L_7-*итд* $L_2\ L_2$	*° + 90° + 90° => 180°	не в кристаллах

$L_3\ L_3\ L_2$ 60° + 60° + 90° = 210°

Допустимые сочетания углов:

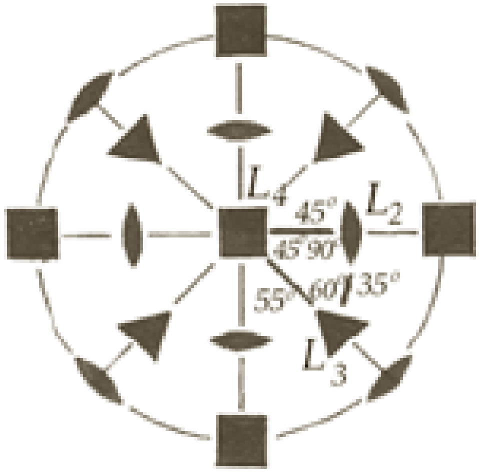
Сочетания осей	Сумма углов	
$L_2\ L_2\ L_2$	$90° + 90° + 90° = 270°$	
$L_3\ L_2\ L_2$	$60° + 90° + 90° = 240°$	
$L_4\ L_2\ L_2$	$45° + 90° + 90° = 225°$	
$L_5\ L_2\ L_2$	$36° + 90° + 90° = 216°$	не в кристаллах
$L_6\ L_2\ L_2$	$30° + 90° + 90° = 210°$	
L_7-*итд* $L2\ L_2$	$*° + 90° + 90° \Rightarrow 180°$	не в кристаллах
$L_3\ L_3\ L_2$	$60° + 60° + 90° = 210°$	
$L_4\ L_3\ L_2$	$45° + 60° + 90° = 195°$	
$L_6\ L_3\ L_2$	$30° + 60° + 90° = 180°$	НЕЛЬЗЯ!

Кстати! $L_5\ L_3\ L_2$ $36° + 60° + 90° = 186° > 180°$ не в кристаллах



$L_3\, L_3\, L_2$

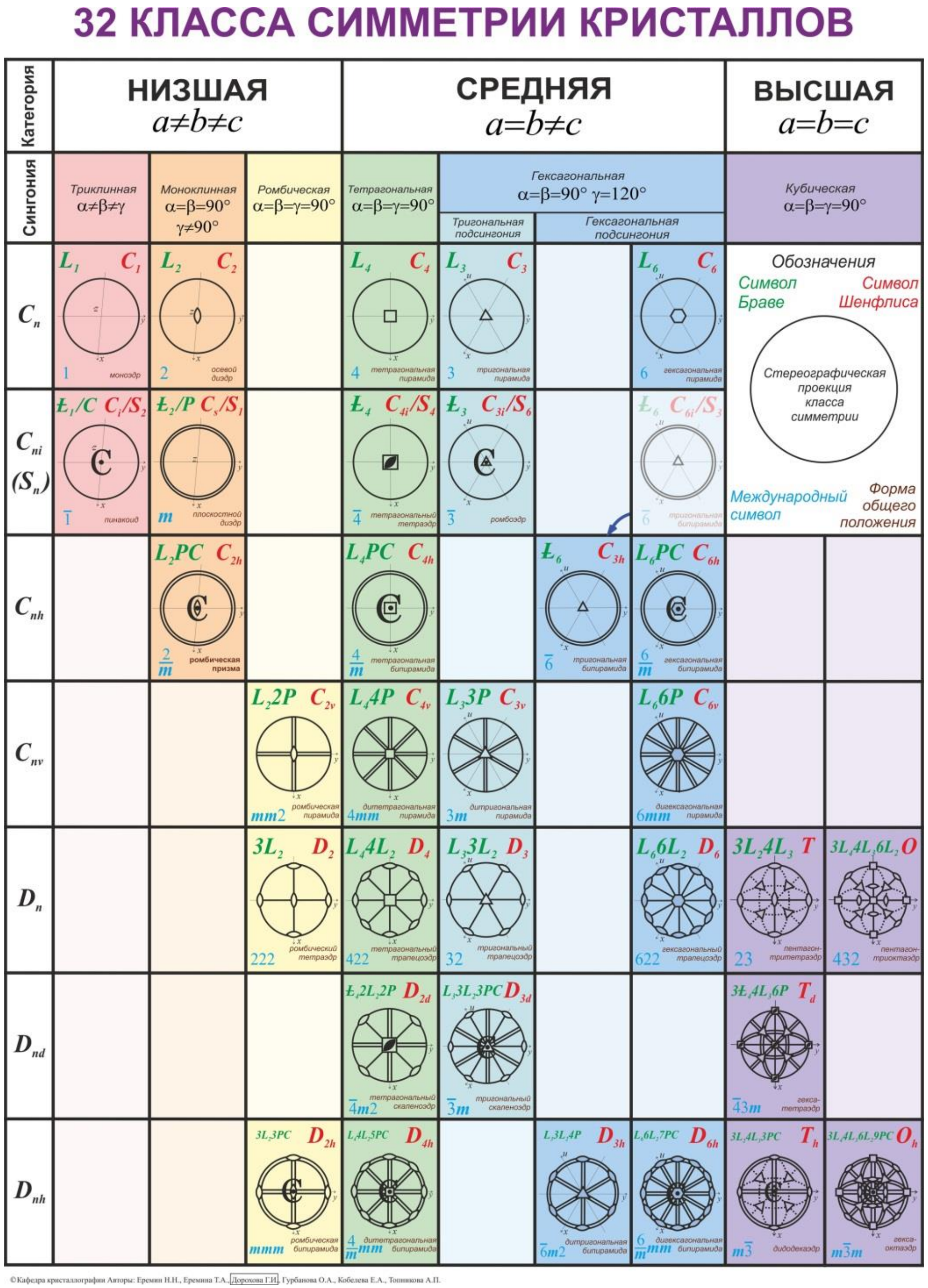
Расположив рассчитанный треугольник на сфере и размножив данные элементы симметрии, получим стереографическую проекцию еще одной осевой группы – $3L_2 4L_3$



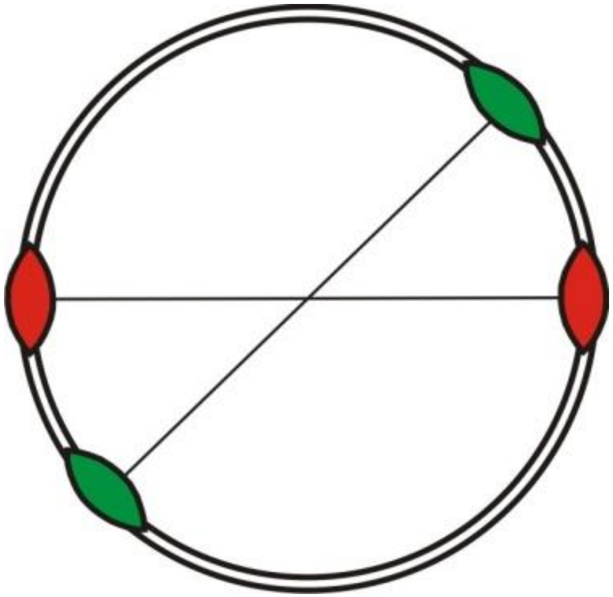
$L_4\ L_3\ L_2$

Расположив рассчитанный треугольник на сфере и размножив данные элементы симметрии, получим стереографическую проекцию еще одной осевой группы :

$3L_4 4L_3\ 6L_2$



http://cryst.geol.msu.ru/appliances/pics/32.jpg



Исходный набор элементов симметрии – две горизонтальные оси второго порядка, пересекающиеся под углом 45° и горизонтальная плоскость P_z.

Достроим класс симметрии

Это упражнение подробно разберем на семинарском занятии

Лекция 2.

Координатные системы. Категории. Сингонии. Символики Шенфлиса, Германа-Могена

! Материал **чуть-чуть** сложнее сегодняшнего..