Запорізький національний університет

Кристалохімія.
Лекція 3.

Запоріжжя 2024.

Геометрія зовнішних форм кристалів. Просторові гратки..

- Чотири теореми про складання елементів симетрії.
- Найважливіші наслідки з теорем.
- 32 видів симетрії. Геометричний підхід для їх виводу. I.
- 32 видів симетрії. Геометричний підхід для їх виводу. II.
- Поняття категорії, сингонії та виду симетрії.
- Поняття простої форми.
- Відкриті та закриті прості форми.
- Прості форми та їх комбінації.
- 47 простих форм нижчої, середньої та вищої категорій.

Елементи симетрії

Симетричною фігурою називається така фігура, в якій окремі її частини подумки можуть бути поєднані одна з одною шляхом *симетричного перетворення*.

С*иметричним перетворенням* називається таке перетворення при якому рівні частини фігури поєднуються одна з одною. Симетричному перетворенню відповідає геометричний образ, який називається *елементом симетрії*.

Елементи симетрії

1. **Площина симетрії** (площина дзеркального відображення);

2. **Центр симетрії** (центр інверсії);

3 **Осі симетрії**

   1. **Інверсійні осі**;

   2. **Дзеркально-поворотні осі**.

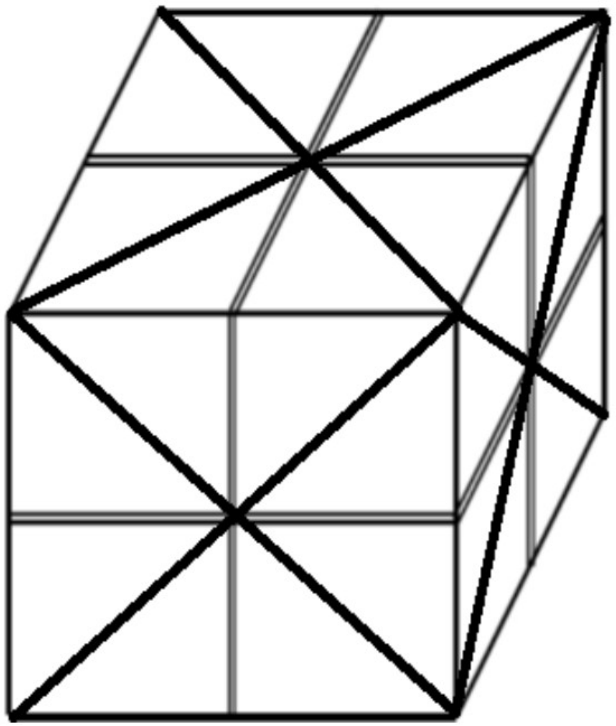
Елементи симетрії

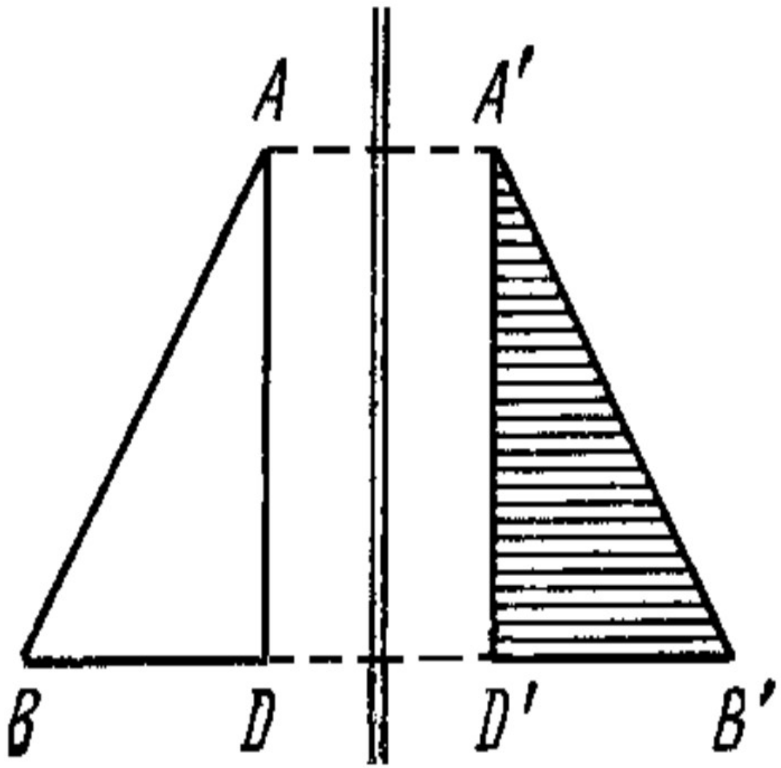
Для позначення елементів симетрії використовують три символіки:

- Символіка Браве (***Б***) (натуральна);
- Символіка Шенфліса (***Ш***) (переважно в неорганічній та квантовій хімії);
- Символіка Германа – Могена (***Г-М***) (переважно в квантовій хімії та рентгено-структурному аналізі).

Прості елементи симетрії

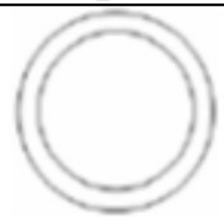
1. **Площина симетрії** (площина дзеркального відображення);





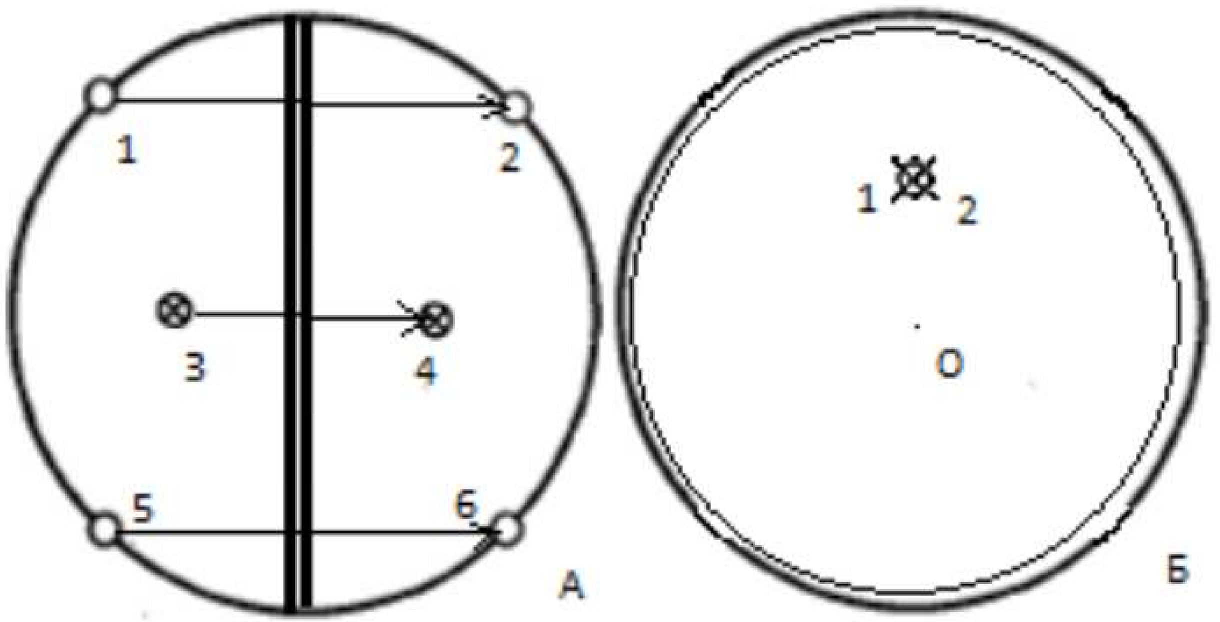
Прості елементи симетрії

1. **Площина симетрії** (площина дзеркального відображення);

	Позначення			Зображення на проекціях	
	Б	Ш	Г-М	⊥ до Р креслення	‖ до Р креслення
Площина симетрії	***P***	$\sigma_h, \sigma_v, \sigma_d$	***m***		

Прості елементи симетрії

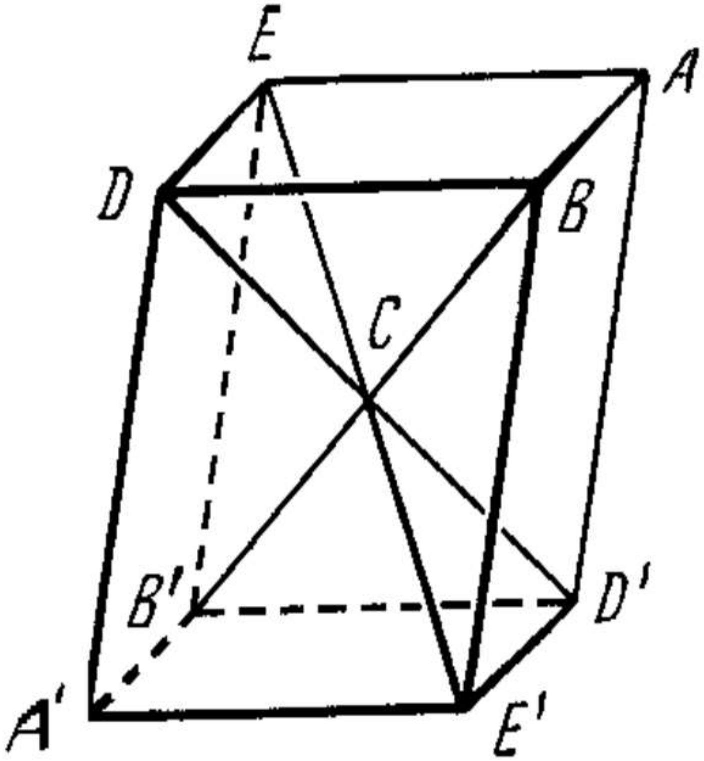
1. **Площина симетрії** (площина дзеркального відображення);

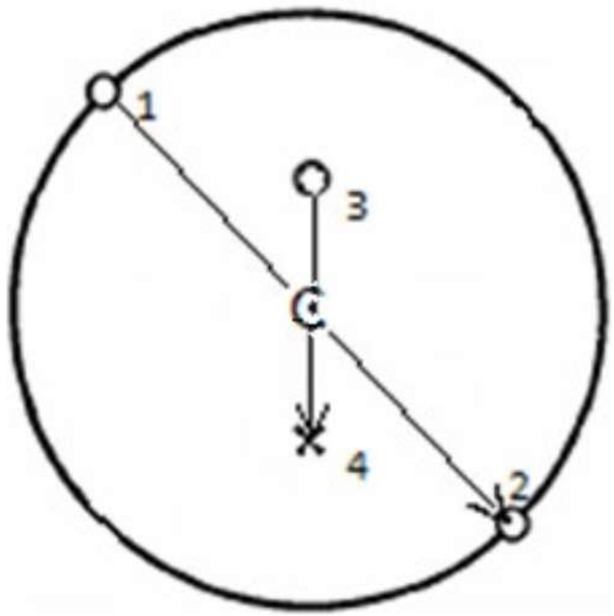


У випадку ***Б*** виконується тотожність $\boldsymbol{P_h} \equiv \perp L_{\bar{2}}$

Прості елементи симетрії

2. **Центр симетрії** (центр інверсії)





Прості елементи симетрії

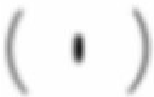
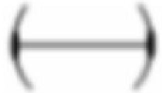
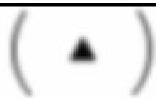
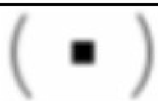
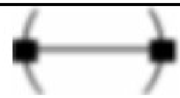
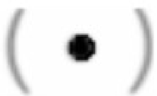
2. **Центр симетрії** (центр інверсії)

<table>
<tr><td rowspan="3">Центр симетрії</td><td colspan="3">Позначення</td><td colspan="2">Зображення на проекціях</td></tr>
<tr><td>Б</td><td>Ш</td><td>Г-М</td><td>⊥ до Р креслення</td><td>∥ до Р креслення</td></tr>
<tr><td>C</td><td>i, S_α</td><td>$\bar{1}$</td><td colspan="2">C • ○</td></tr>
</table>

Прості елементи симетрії

3. **Вісь симетрії**

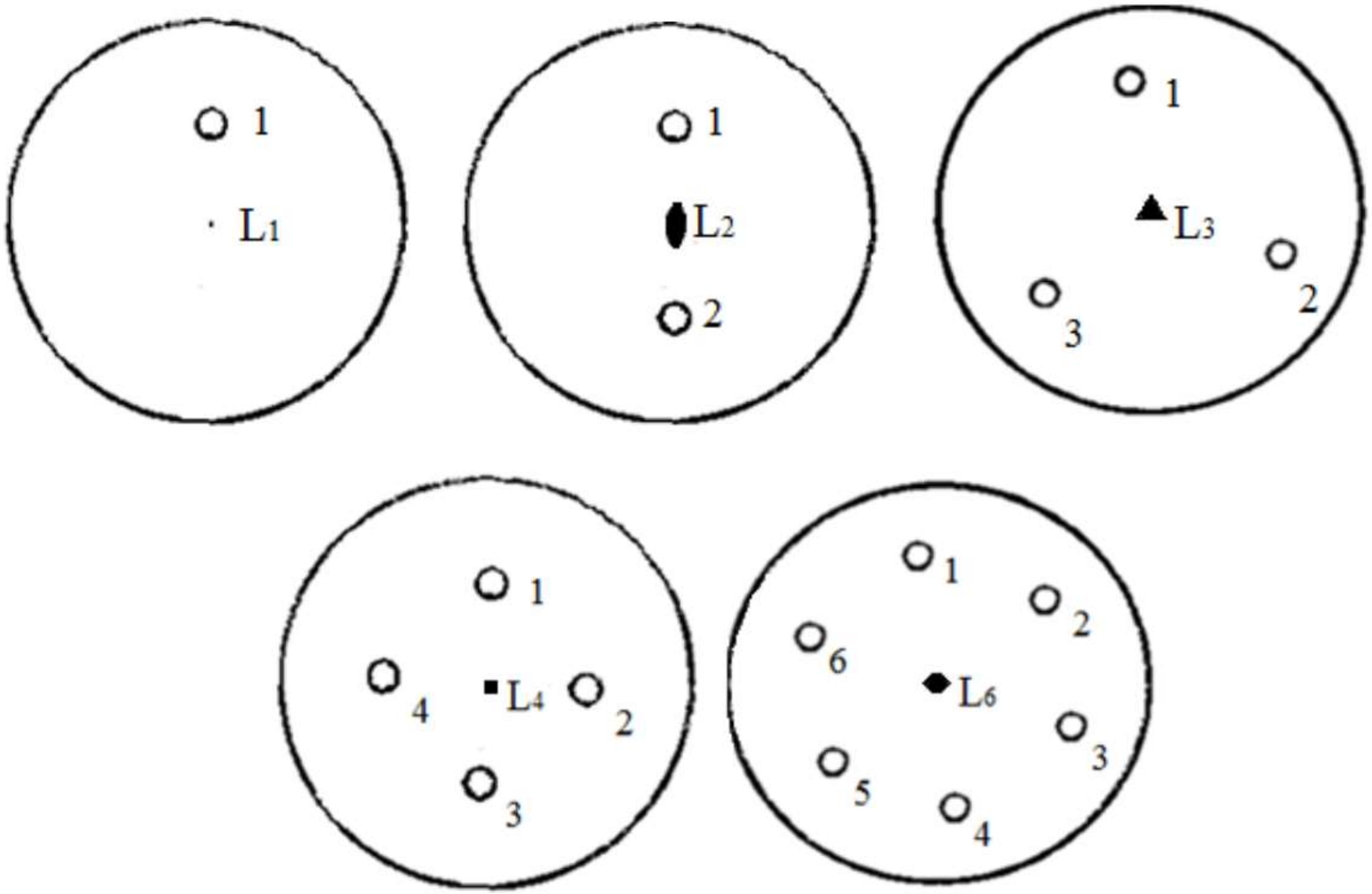
$$\alpha = \frac{360^{\circ}}{n}$$

	Позначення			Зображення на проекціях	
	Б	Ш	Г-М	⊥ до Р креслення	∥ до Р креслення
	L_n	C_n	n		
Поворотна вісь симетрії	L_2	C_2	2		
	L_3	C_3	3		
	L_4	C_4	4		
	L_6	C_6	6		

Прості елементи симетрії

3. **Вісь симетрії**

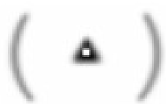
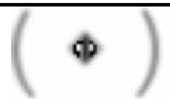
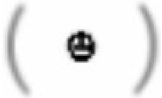
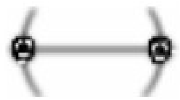
$$\alpha = \frac{360^{\circ}}{n}$$



Складні елементи симетрії

До складних елементів симетрії відносяться складні осі симетрії:

- **Інверсійні**;
- **Дзеркально-поворотні**.

	Позначення			Зображення на проекціях	
	Б	Ш	Г-М	⊥ до Р креслення	∥ до Р креслення
Інверсійна вісь симетрії	$L_{\bar{n}} = L_{ni}$	$C_{\bar{n}}$	$\bar{n}$		
	$L_{\bar{3}} = L_{3i}$ (L_3C)	$C_{\bar{3}}$	$\bar{3}$		
	$L_{\bar{4}} = L_{4i}$	$C_{\bar{4}}$	$\bar{4}$		
	$L_{\bar{6}} = L_{6i}$ (L_3P)	$C_{\bar{6}}$	$\bar{6}$		

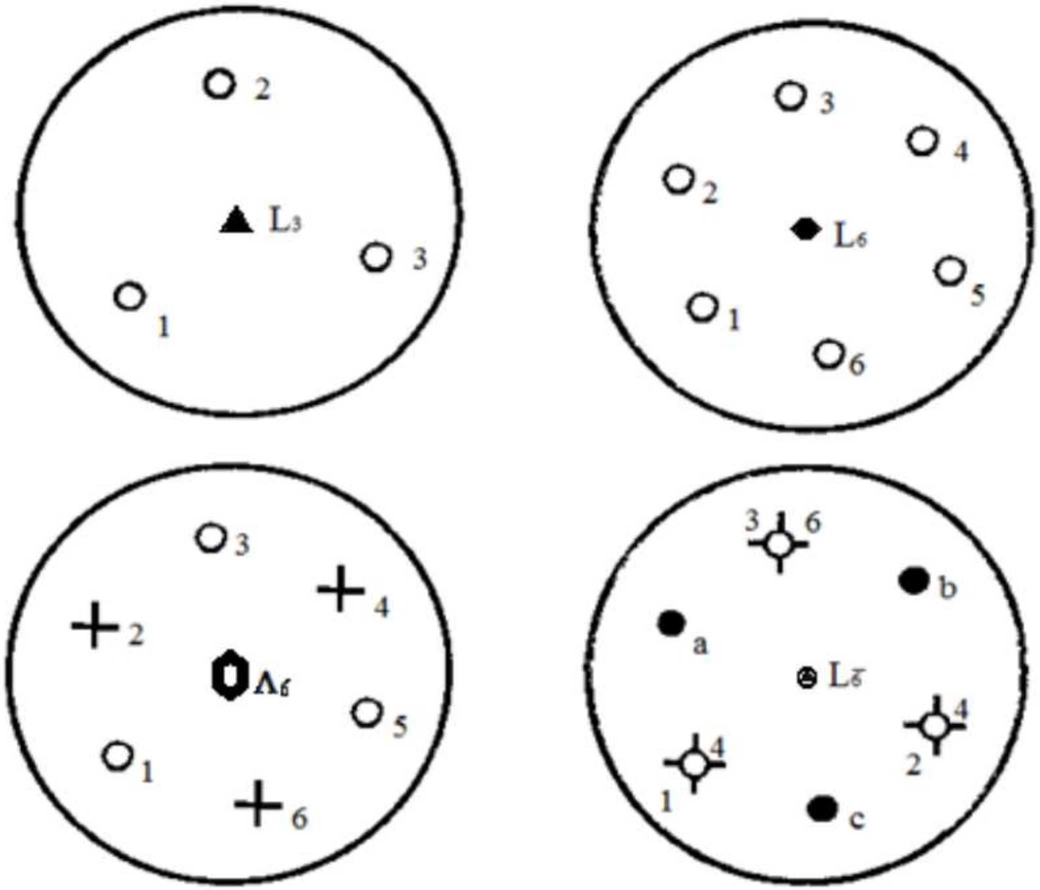
Складні елементи симетрії

До складних елементів симетрії відносяться складні осі симетрії:

- **Інверсійні**;
- **Дзеркально-поворотні**.

$$\Lambda_6 = L_3 + C \equiv L_{\bar{3}}$$

$$\boldsymbol{L_{\bar{6}} = L_3 + m \equiv \Lambda_3}$$



$$L_{\bar{4}} \equiv L_2; \qquad L_{\bar{2}} \equiv m;$$

$$\Lambda_2 \equiv C; \qquad L_{\bar{1}} \equiv C.$$

Теореми про складання елементів симетрії

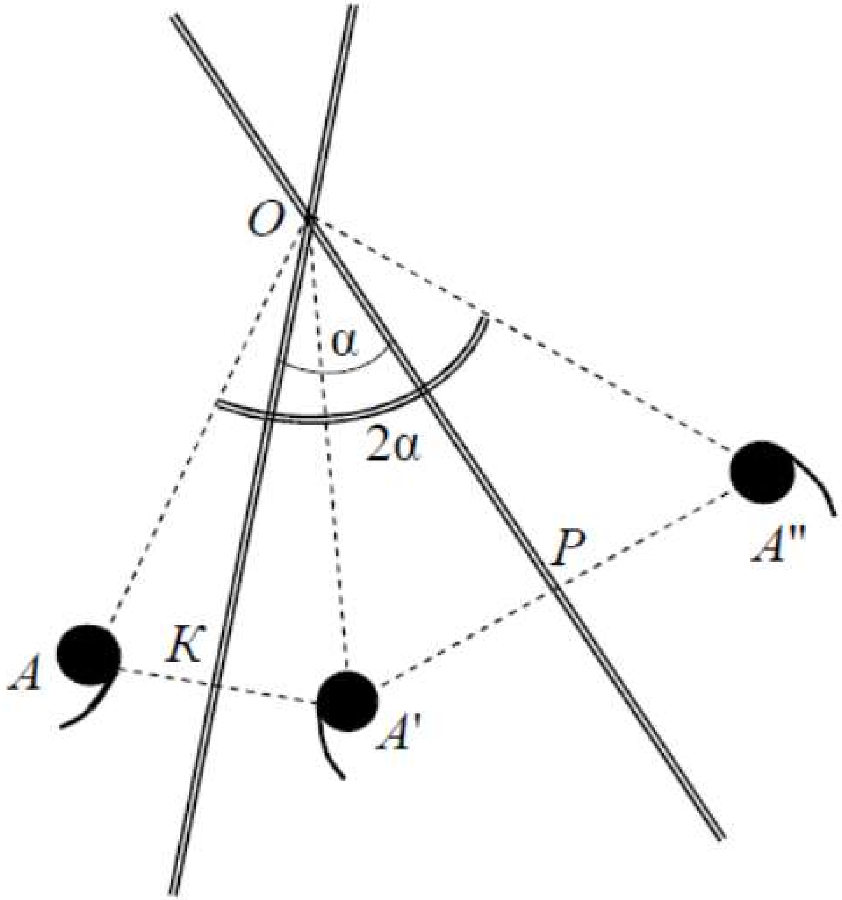
Теорема № 1. Про взаємодію дзеркальних площин симетрії.

Лінія перетину двох дзеркальних площин симетрії є віссю симетрії, порядок якої визначається кутом між площинами, що перетинаються, причому елементарний кут ***α*** *цієї осі вдвічі більший, ніж кут між площинами.*

Теорема 1а (обернена).

Поворот навколо осі симетрії на кут ***α*** *еквівалентний відображенню в двох площинах симетрії, що проходять вздовж осі, при цьому, кут між площинами відраховується у напрямку повороту і дорівнює* ***α/2***.

Теореми про складання елементів симетрії



Теореми про складання елементів симетрії

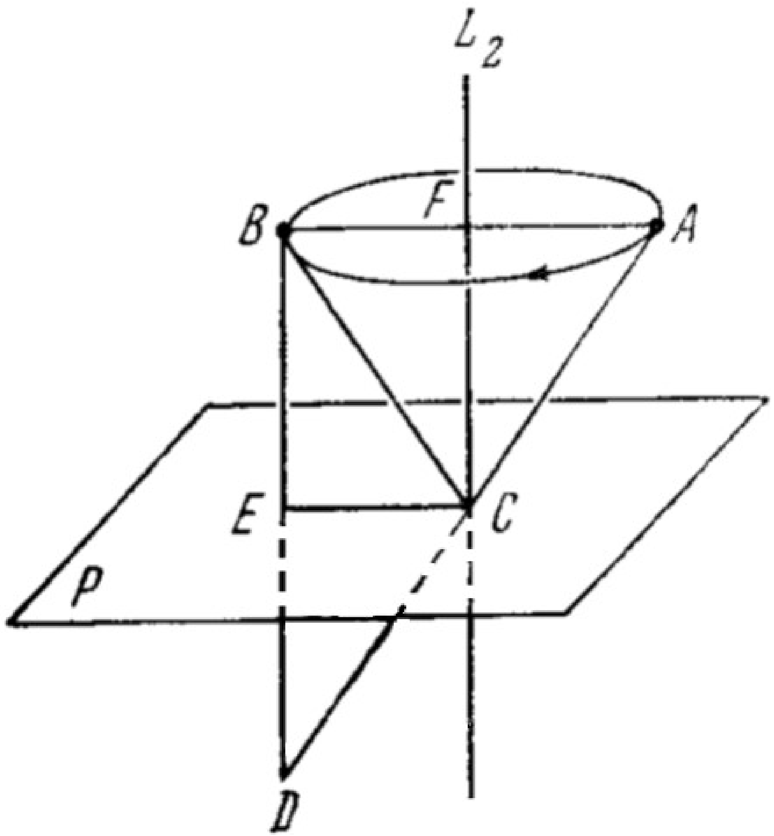
Теорема № 2. Про взаємодію площини симетрії з перпендикулярною віссю симетрії парного порядку.

Точка перетину площини симетрії $\boldsymbol{P}$ ***з перпендикулярною до неї віссю симетрії парного порядку*** $\boldsymbol{L_{2n}}$ ***є центром симетрії*** $\boldsymbol{C}$.

Теореми про складання елементів симетрії

Теорема № 2. Про взаємодію площини симетрії з перпендикулярною віссю симетрії парного порядку.

$$\boldsymbol{L_2 + P \rightarrow C}.$$



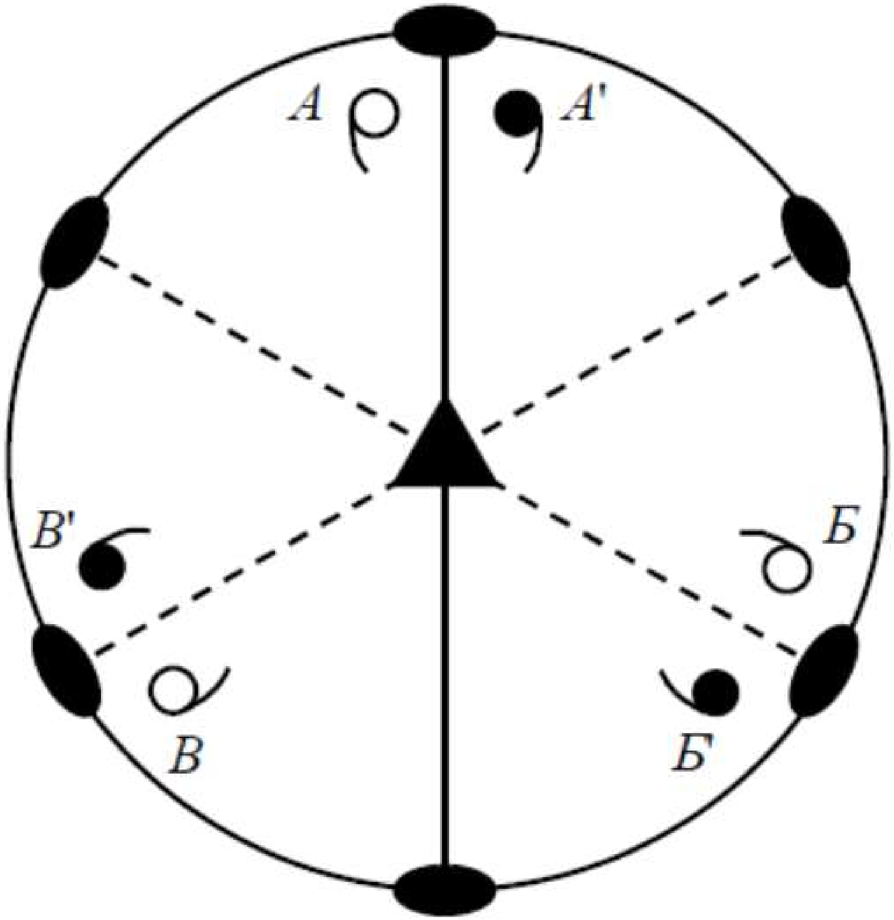
$$\boldsymbol{L_2 + C \rightarrow P} \text{ та } \boldsymbol{C + P = L_2}.$$

Теореми про складання елементів симетрії

Теорема № 3. Про взаємодію осі симетрії n-го порядку з перпендикулярною віссю симетрії 2-го порядку.

*Перпендикулярно осі симетрії n-го порядку проходить **n** осей симетрії 2-го порядку, або не проходить жодної.*

Теореми про складання елементів симетрії

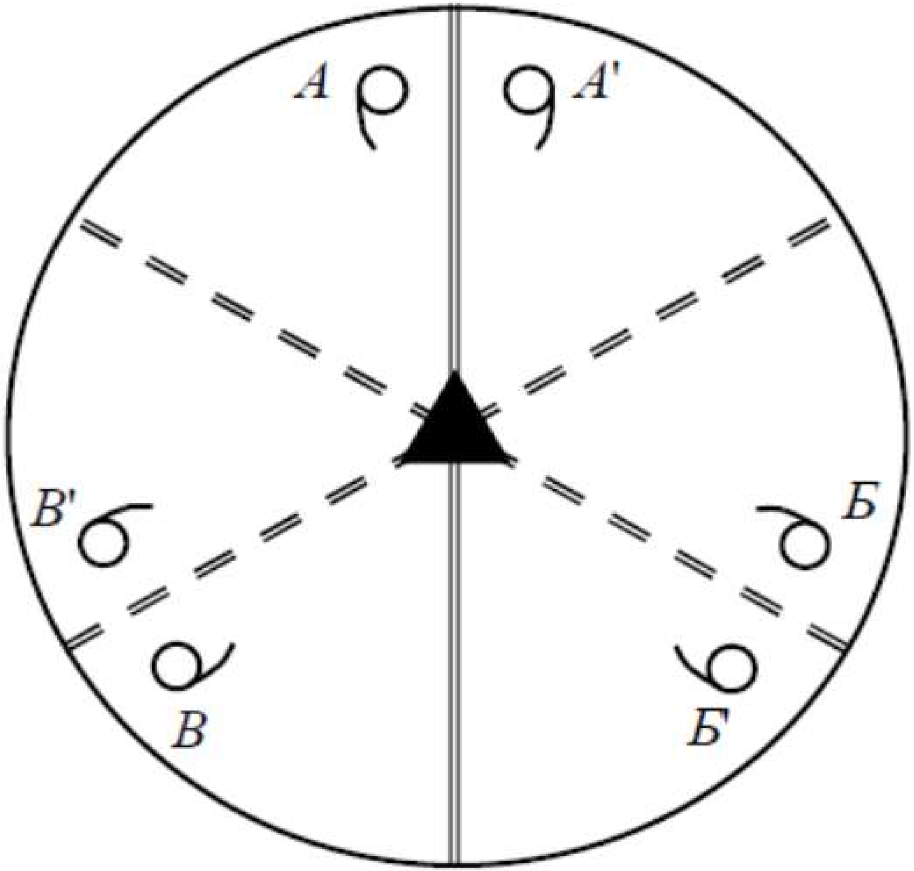


Чотири теореми про складання елементів симетрії

Теорема № 4. Про взаємодію площини симетрії з рівнобіжною віссю симетрії.

*Впродовж осі симетрії **n**-го порядку проходить **n** площин симетрії, або не проходить жодної.*

Чотири теореми про складання елементів симетрії



Теореми про складання елементів симетрії

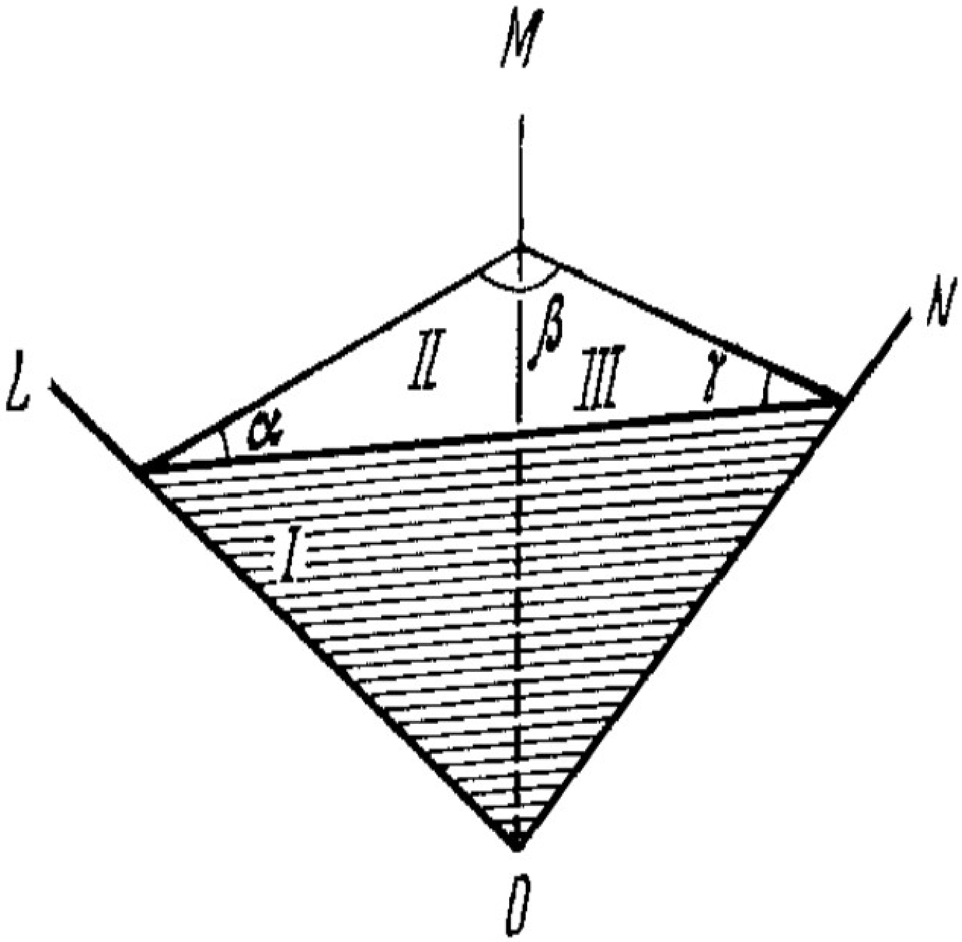
Теорема № 5. Осьова теорема Ейлера

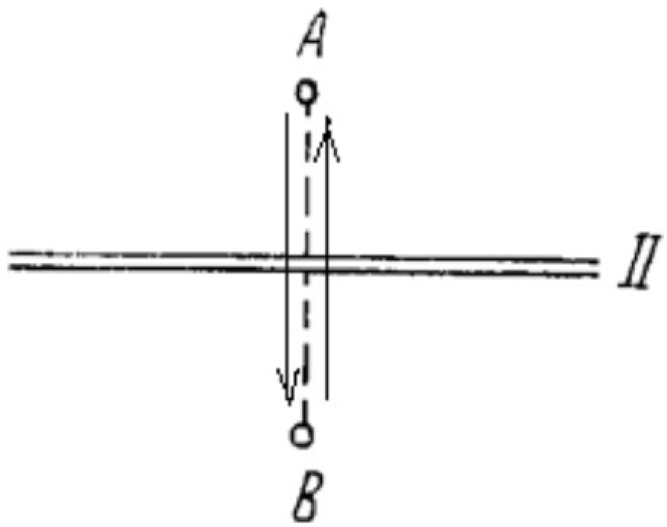
*Взаємодія двох осей симетрії **n**-го порядка, поворотних чи інверсійних, приводить до появи третьої осі симетрії, яка проходить через точку їх пересікання. При цьому результуюча вісь буде поворотною, якщо вихідними будуть дві однакові осі (обидві поворотні або обидві інверсійні), і інверсійною, якщо вихідні осі будуть різного типу.*

Цю теорему можна сформулювати в загальному вигляді.

Добуток двох поворотів навколо двох осей симетрії, які перетинаються, еквівалентний повороту навколо третьої осі, яка проходить через точку перетену перших двох, таким ччином два поворота породжують третій, еквівалентний їм.

Теореми про складання елементів симетрії





поворот *L*+поворот *M* = відображення *I* + відображення $\overrightarrow{\mathrm{II}}$ + відображення $\overleftarrow{\mathrm{II}}$ + відображення *III*.

Теореми про складання елементів симетрії

Строго цю теорему доказав Ейлер з урахуванням напрямку поворотів.

Окремі випадки:

$$\boldsymbol{L_2} + \perp\boldsymbol{L_2} \rightarrow \perp\boldsymbol{L_2}$$, якщо кут становить 90°;

$$\boldsymbol{L_2} + \boldsymbol{L_2} \rightarrow \perp\boldsymbol{L_3}$$, якщо кут становить 60°;

$$\boldsymbol{L_2} + \boldsymbol{L_2} \rightarrow \perp\boldsymbol{L_4}$$, якщо кут становить 45°;

$$\boldsymbol{L_2} + \boldsymbol{L_2} \rightarrow \perp\boldsymbol{L_6}$$, якщо кут становить 30°.

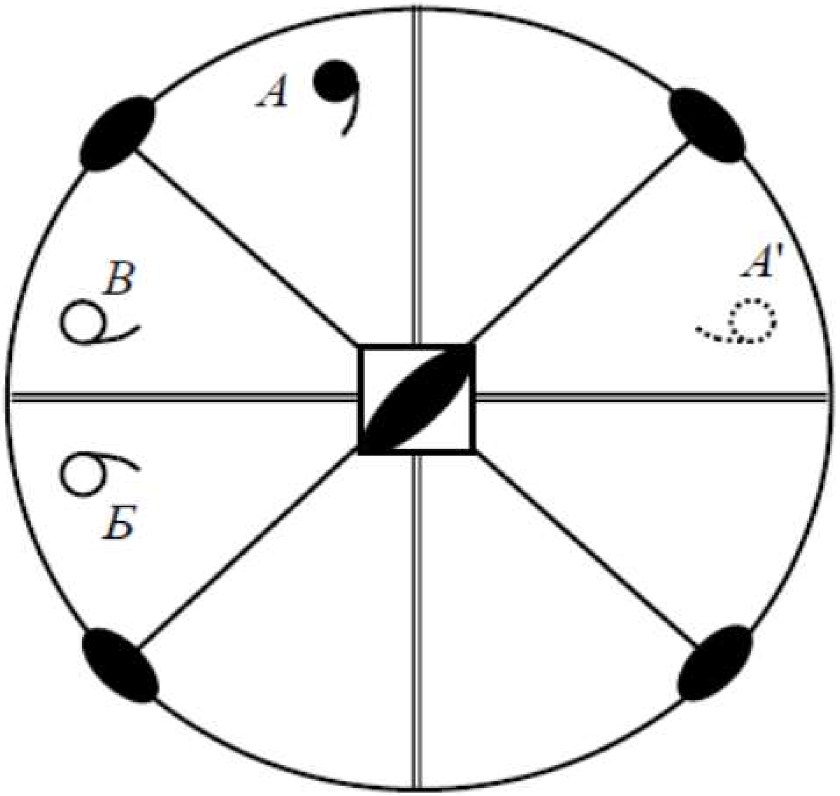
поворот L+поворот M = відображення I + відображення $\overrightarrow{\mathrm{II}}$ + відображення $\overleftarrow{\mathrm{II}}$ + відображення III.

Теореми про складання елементів симетрії

Теорема № 6. Про взаємодію площини симетрії з рівнобіжною інверсійною віссю симетрії.

Площина симетрії, що розташована вздовж парної інверсійної осі симетрії обумовлює появу поворотної осі 2-го порядку, яка перпендикулярна інверсійній осі та збігається із бісектрисою кута між площинами симетрії.

Теореми про складання елементів симетрії



32 видів симетрії. Геометричний підхід для їх виводу. I

Для спрощення викладок розіб'ємо задачу на дві нерівноцінні частини:

а). види симетрії з однією головною віссю $\boldsymbol{L_n}$ ($\boldsymbol{n} \geq 3$) або без неї;

б) види симетрії з декількома $\boldsymbol{L_n}$ ($\boldsymbol{n} \geq 3$).

32 видів симетрії. Геометричний підхід для їх виводу. І

Одна головна вісь або її відсутність

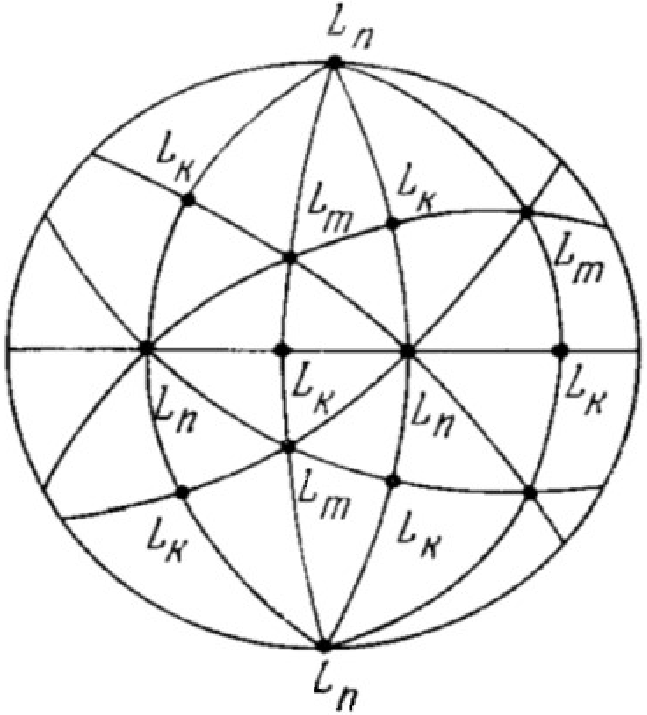
Схема виводу видів симетрії

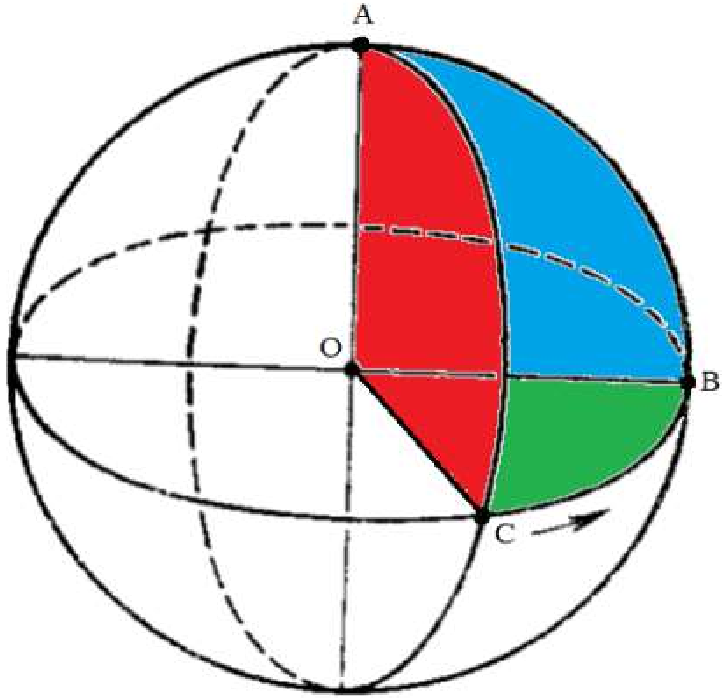
1	2	3	4	5
	$+C$	$+\parallel P$	$+\perp L_2$	$+L_2PC$
L_1	C[1]	P	(L_2)	(L_2PC)
L_2	L_2PC[2]	L_22P	$3L_2$	$3L_23PC$
L_3	--[3]	L_33P	L_33L_2	--[3]
L_4	L_4PC	L_44P	L_44L_2	L_44L_25PC
L_6	L_6PC	L_66P	L_66L_2	L_66L_27PC
$L_{\bar{3}}C$	$(L_{\bar{3}}C)$	$L_{\bar{3}}3L_23PC$[5]	$(L_{\bar{3}}3L_23PC)$	$(L_{\bar{3}}3L_23PC)$
$L_{\bar{4}}$	--[4]	$L_{\bar{4}}2L_22P$[5]	$(L_{\bar{4}}2L_22P)$	--[4]
$L_{\bar{6}}P$	--[4]	$L_{\bar{6}}3L_24P$[5]	$(L_{\bar{6}}3L_24P)$	--[4]

Червоним кольором виділені види симетрії, які вже зустрічалися в попередніх стовбцях

32 видів симетрії. Геометричний підхід для їх виводу. II.

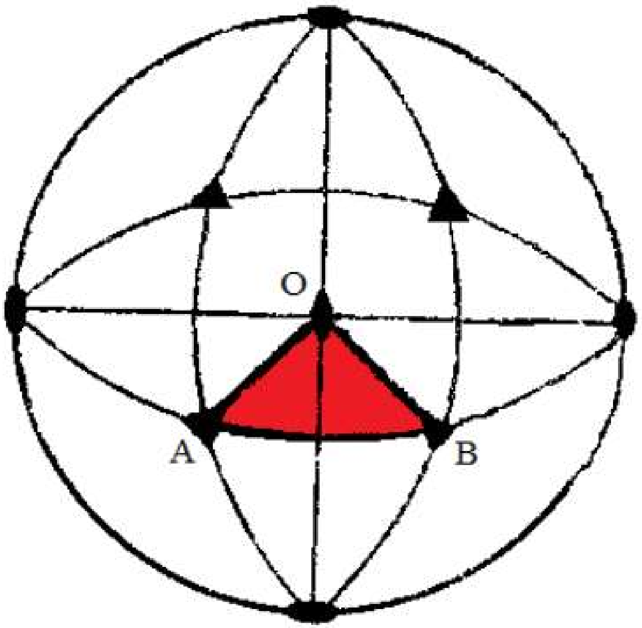
Декілька головних осей





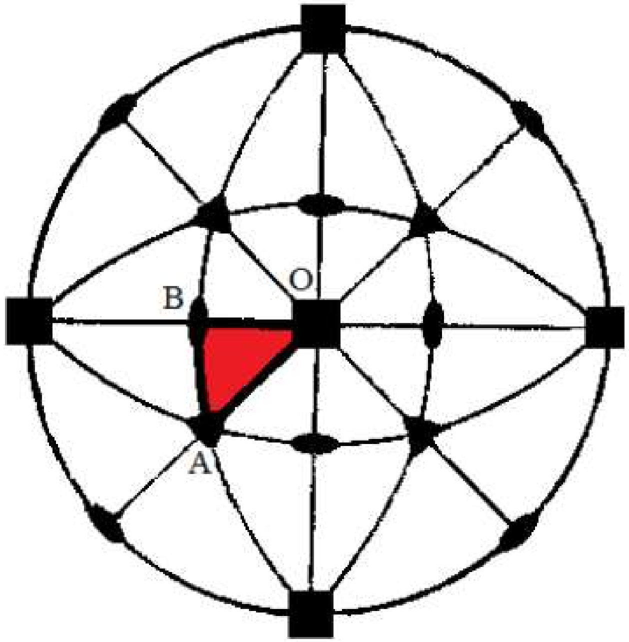
32 видів симетрії. Геометричний підхід для їх виводу. II.

Декілька головних осей



<AOB = 90 º

$3L_2 4L_3$

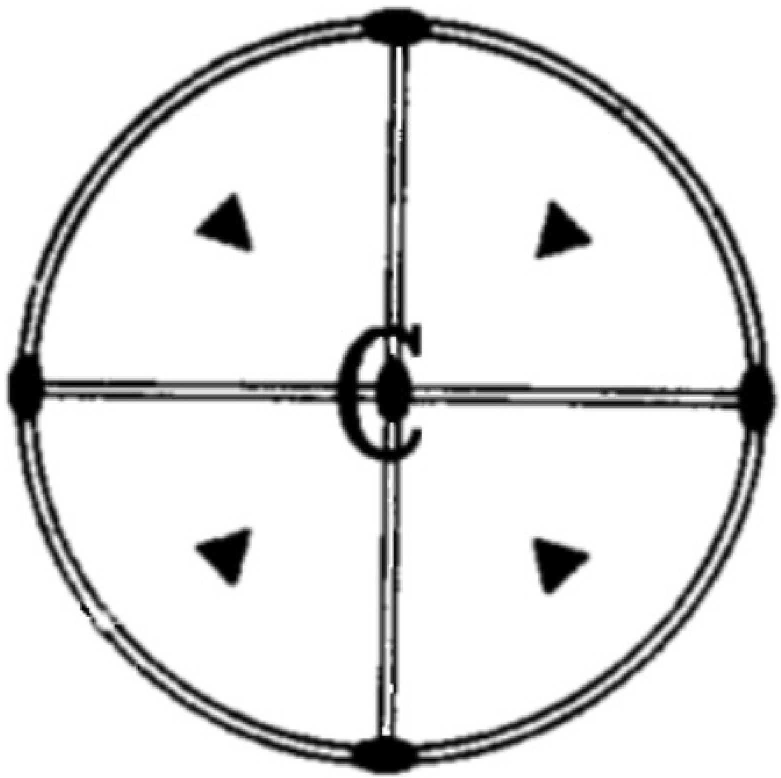


<ABO = 90 º

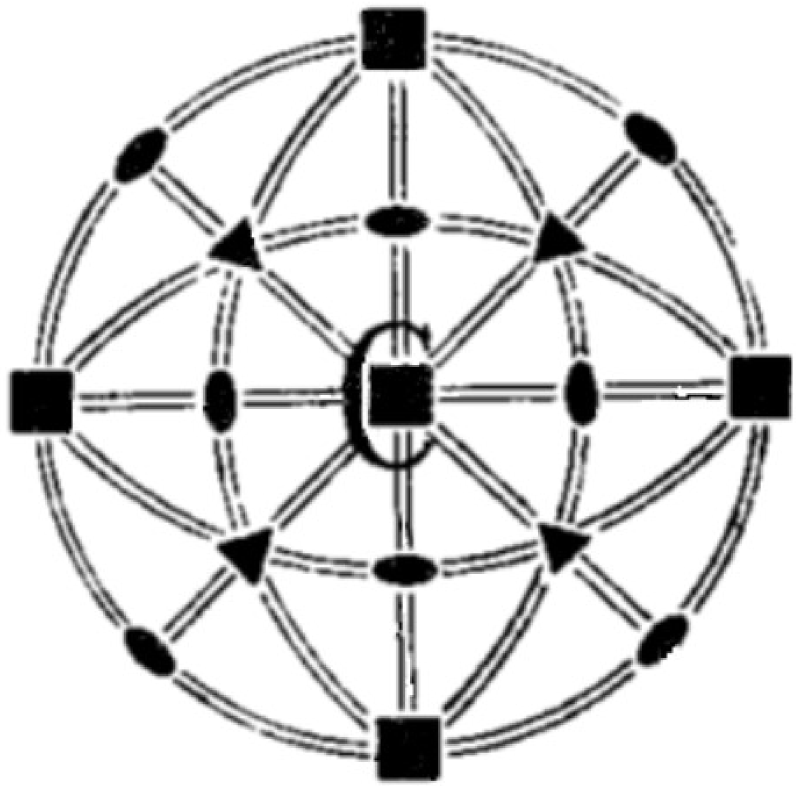
$3L_4 4L_3 6L_2$

32 видів симетрії. Геометричний підхід для їх виводу. II.

Декілька головних осей



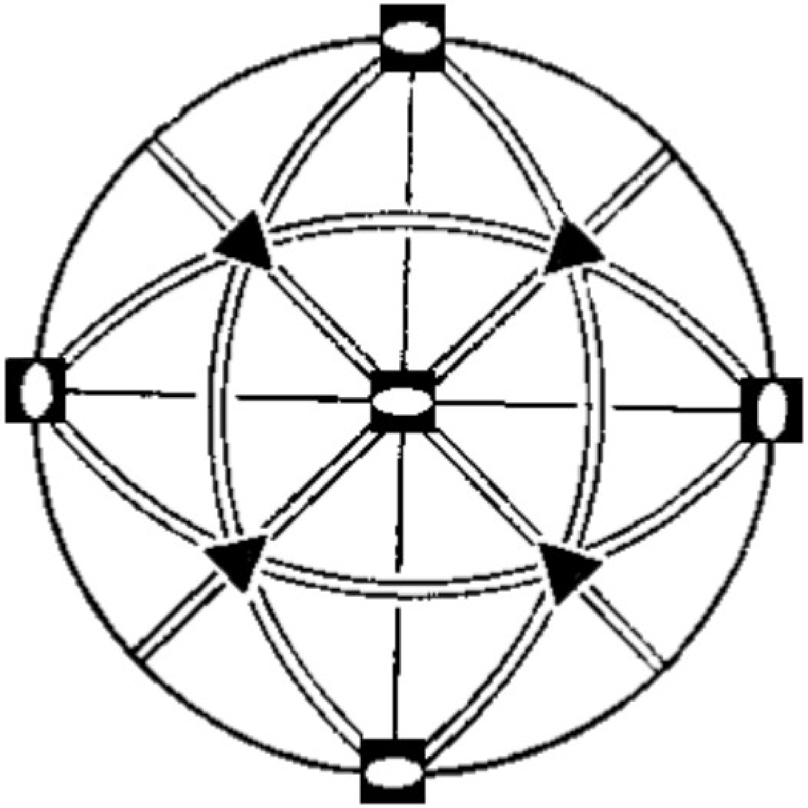
$3L_2 4L_3 3PC$



$3L_4 4L_3 6L_2 9PC$

32 видів симетрії. Геометричний підхід для їх виводу. II.

Декілька головних осей



$3L_2 4L_3 6P$

Поняття категорії, сингонії та виду симетрії

Категорія	Сингонія	Класи симетрії						
		Примітивний	Центральний	Планальний	Аксіальний	План-аксіальний	Інверсійно-примітивний	Інверсійно-планальний
Нища	Триклинна	1 L_1 C_1	$\bar{1}$ C C					
	Моноклинна			m P C_{1v}	2 L_2 C_2	2/m L_2PC C_{2h}		
	Ромбічна			mm2 L_22P C_{2v}	222 $3L_2$ D_2	mmm $3L_23PC$ D_{2h}		
Середня	Тригональна	3 L_3 C_3	3 L_3C C_{3i}	3m L_33P C_{3v}	32 L_33L_2 D_3	$\bar{3}$m L_33L_23PC D_{3d}		
	Тетрагональна	4 L_4 C_4	4/m L_4PC C_{4h}	4mm L_44P C_{4v}	422 L_44L_2 D_4	4/mmm L_44L_25PC D_{4h}	$\bar{4}$ $L_{\bar{4}}$ S_4, C_{4i}	$\bar{4}$2m $L_{\bar{4}}2L_22P$ D_{2d}
	Гексагональна	6 L_6 C_6	6/m L_6PC C_{6h}	6mm L_66P C_{6v}	622 L_66L_2 D_6	6/mmm L_66L_27PC D_{6h}	$\bar{6}$ $L_{\bar{6}}=L_3P$ S_6, C_{3h}	$\bar{6}$2m $L_{\bar{6}}3L_23P=L_33L_24P$ D_{3h}
Вища	Кубічна	23 $4L_33L_2$ T	m3 $4L_33L_23PC$ T_h	$\bar{4}$3m $4L_33L_26P$ T_d	432 $3L_44L_36L_2$ o	m3m $3L_44L_36L_29PC$ O_h		

В таблиці види симетрії наведені:

чорним кольором – за системою Германа-Могена;
червоним кольором – за системою Браве;
фіолетовим кольором – за системою Шенфліса.

Стереографічні проекції.

Для опису взаємного розташування граней трьох мірного кристалу на великому колі проекцій ми використовуємо *гномостереографічні проекції*.

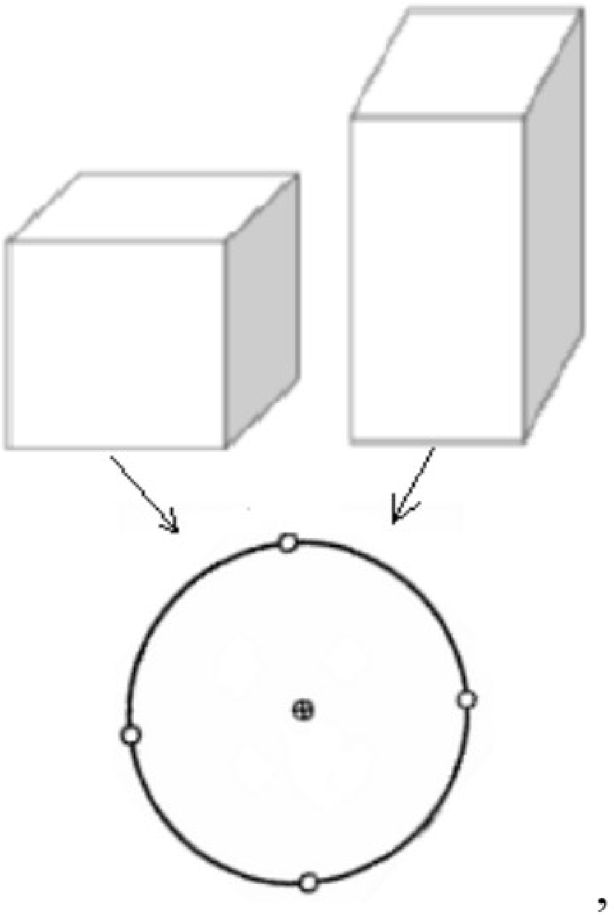
Для опису взаємного розташування елементів симетрії трьох мірного кристалу на великому колі проекцій ми використовуємо *стереографічні проекції*, які в натуральному вигляді зв'язані з виходами елементів симетрії на поверхню сфери проекцій в північній півкулі і з їх проекцією на велике коло проекцій. Точка зору при цьому - тільки з південного полюса ***S***.

Для позначення елементів симетрії використовуються загальноприйняті позначення.

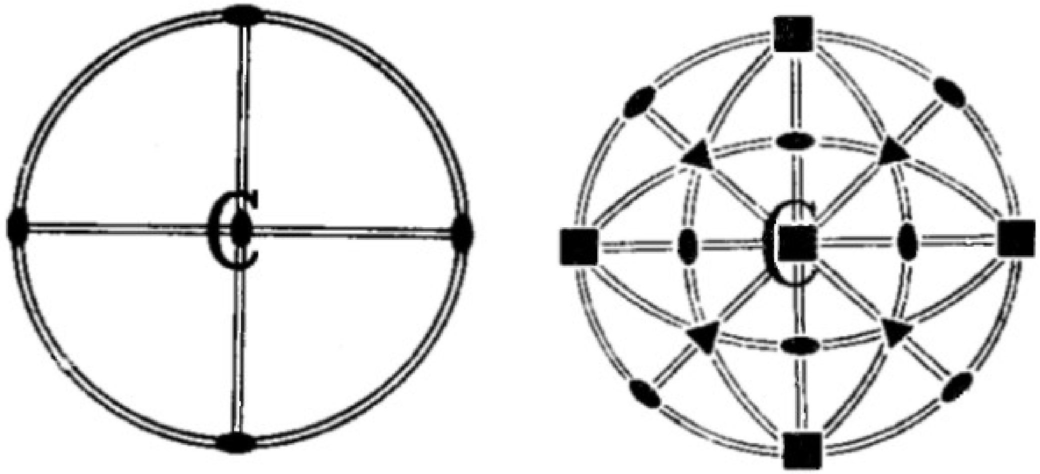
Установка кристала при побудові стереографічних проекцій визначається способами взаємодії одиничного напрямку з елементами симетрії – вісь ***Z*** завжди співпадає з одиничним напрямком і існує так звана осьова перевага при визначенні напрямку цієї осі.

Стереографічні проекції.

Гномостереографічні проекції

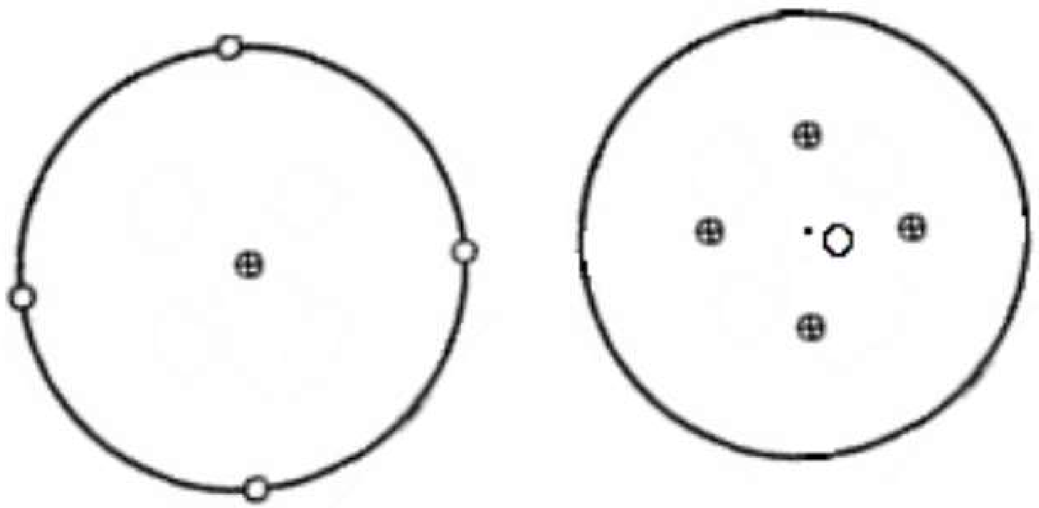


Стереографічні проекції

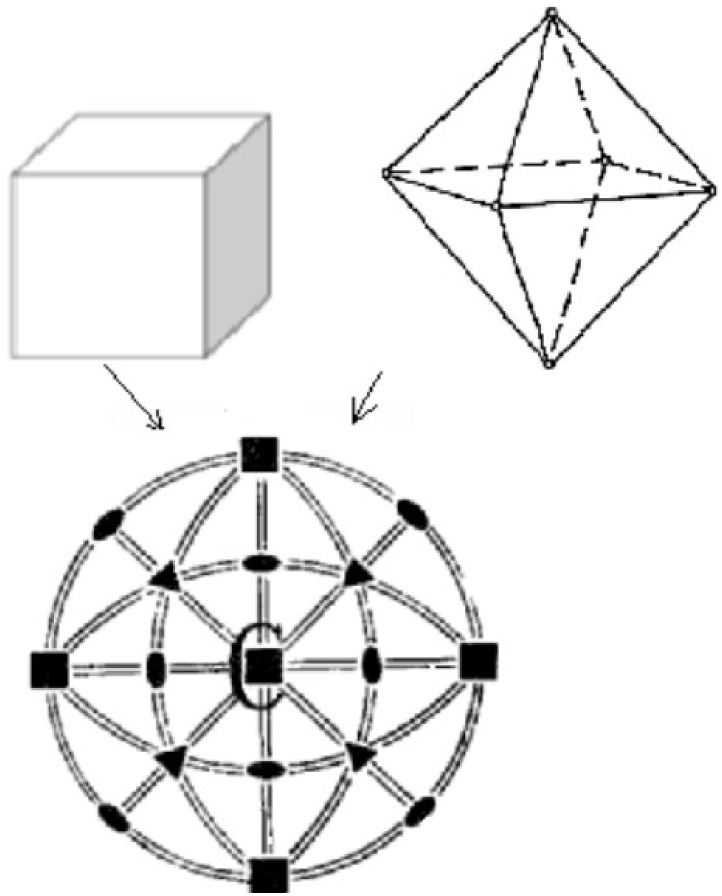


Стереографічні проекції.

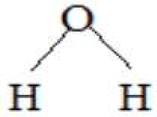
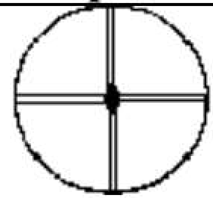
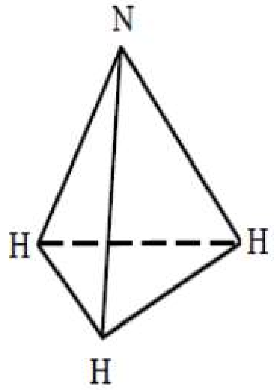
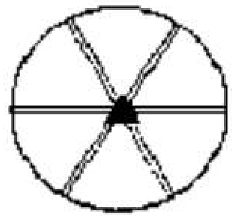
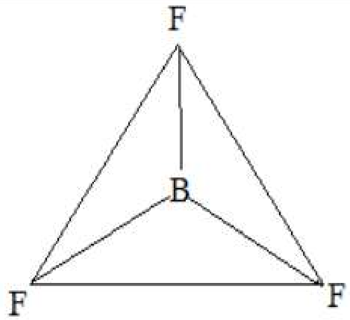
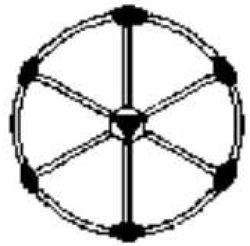
Гномостереографічні проекції



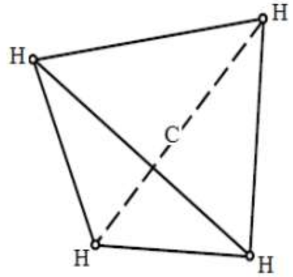
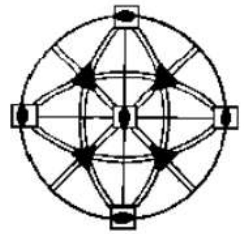
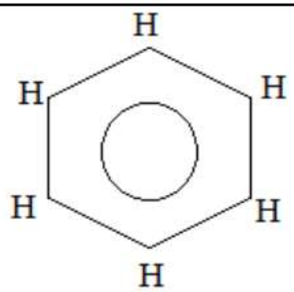
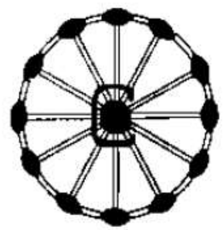
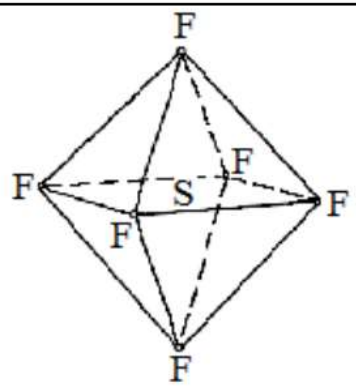
Стереографічні проекції



Види симетрії на прикладі молекул хімічних сполук

№	Молекула	Структурна формула	Клас симетрії	Стереографічна проекція
1.	H_2O		$L_2 2P$ mm C_{2v}	
2.	NH_3		$L_3 3P$ $3m$ C_{3v}	
3.	BF_3		$L_3 3L_2 4P$ $\bar{6}2m$ D_{3h}	

Види симетрії на прикладі молекул хімічних сполук

№	Молекула	Структурна формула	Клас симетрії	Стереографічна проекція
4.	CH_4		$4L_33L_26P$ $\bar{4}3m$ T_d	
5.	C_6H_6		L_66L_27PC $6/mmm$ D_{6h}	
6.	SF_6		$3L_44L_36L_29PC$ $m3m$ O_h	

Поняття простої форми.

Зовнішньою формою кристалів (***габітусом***) називають сукупність усіх його граней, яку можна поділити на сукупності симетрично рівних одна одній граней. *Сукупність граней, які можна отримати з однієї заданої грані за допомогою симетричних перетворень, властивих класу симетрії даного кристала (тобто симетрично еквівалентних), називають* ***простою формою***.

Поняття простої форми.

Вид простої форми і кількість граней в ній залежить від розташування вихідної грані відносно елементів симетрії. Якщо через грань не проходить жодний елемент симетрії, то утворюється ***загальна проста форма***. Якщо через вихідну грань проходять елементи симетрії, то утворюється ***частинна проста форма***. І чим більше елементів проходить через вихідну грань, тим меншу кількість граней має проста форма.

Прості форми також бувають ***відкриті*** і ***закриті***.

Відкриті та закриті прості форми.

- ***Відкрита проста форма*** – коли грані самі по собі не можуть утворювати (без участі інших простих форм) обмежений об’єм.

- ***Закрита проста форма*** – коли грані

однієї простої форми замикають простір з усіх боків

- ***Комбінація простих форм*** -сполучення декількох простих форм в одному кристалічному багатограннику

Відкриті та закриті прості форми.

Більшість назв простих форм походить від грецьких слів: **моноедр** (моно – один і едра – грань), **діедр** (ді – два), **тетраедр** (тетра – чотири), **гексаедр** (гекса – шість), **октаедр** (окта – вісім), **додекаедр** (додека – дванадцять).

47 простих форм нижчої, середньої та вищої категорій

1. Опис простих форм кристалів нижчої категорій

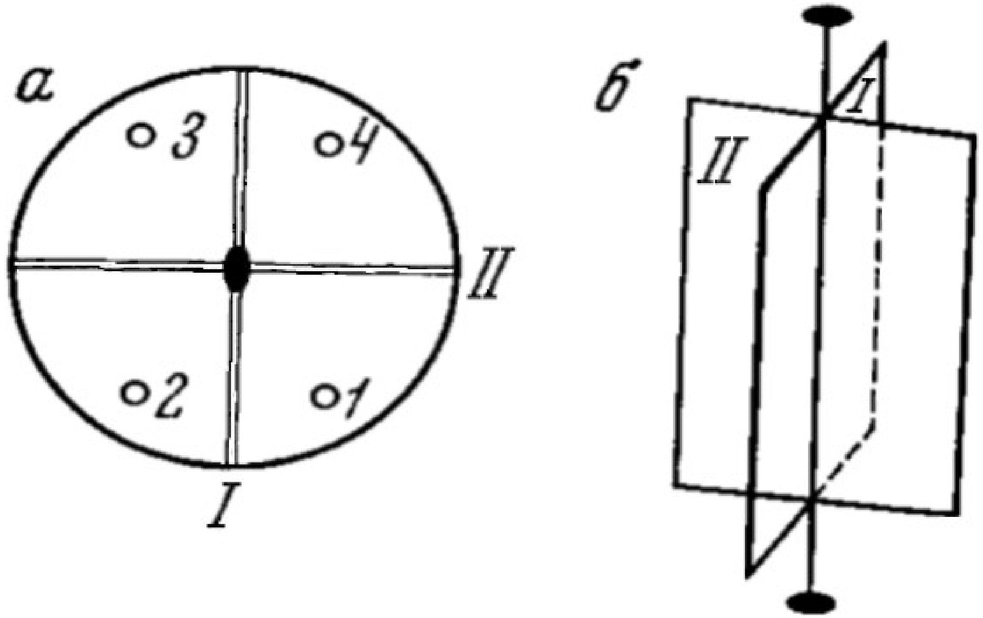


Рис. 1.1 Гномостереографічна проекція класу симетрії $L_2 2P$
та просторова орієнтація його елементів симетрії

47 простих форм нижчої, середньої та вищої категорій

1. Опис простих форм кристалів нижчої категорій

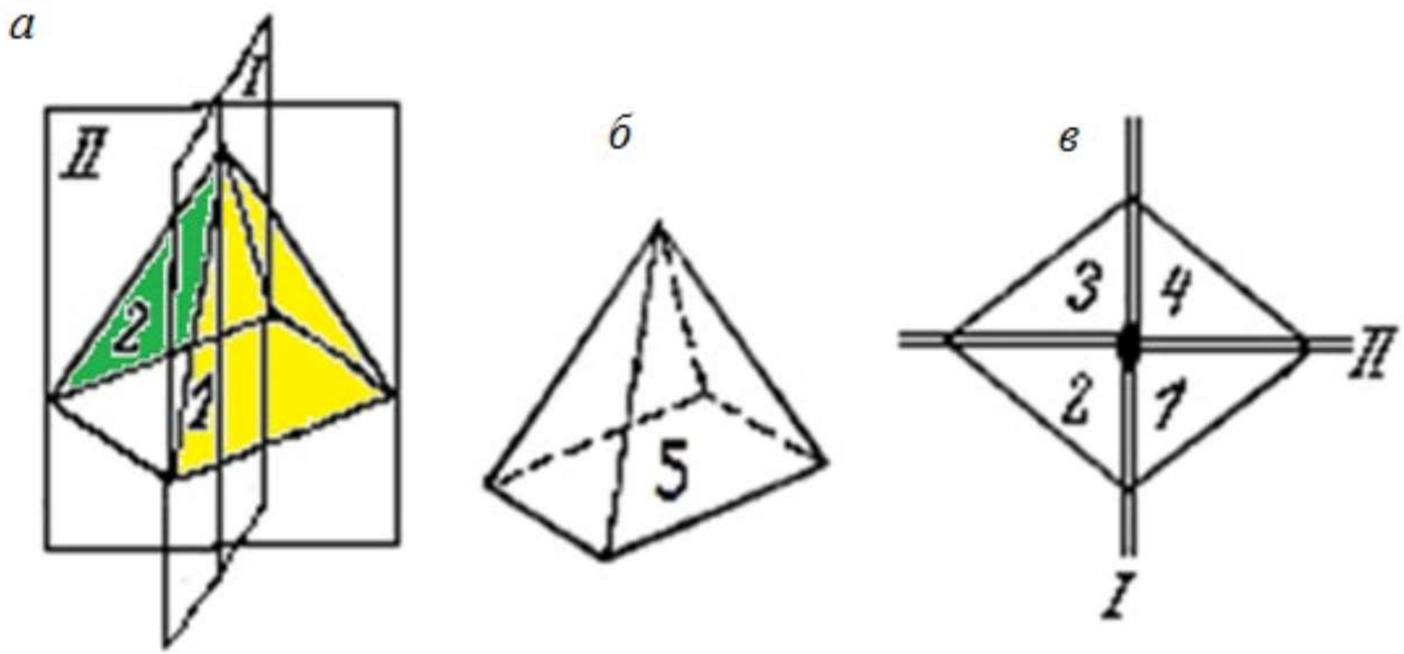


Рис. 1.2 Розмноження грані **1** в класі симетрії $L_2 2P$

47 простих форм нижчої, середньої та вищої категорій

1. Опис простих форм кристалів нижчої категорій

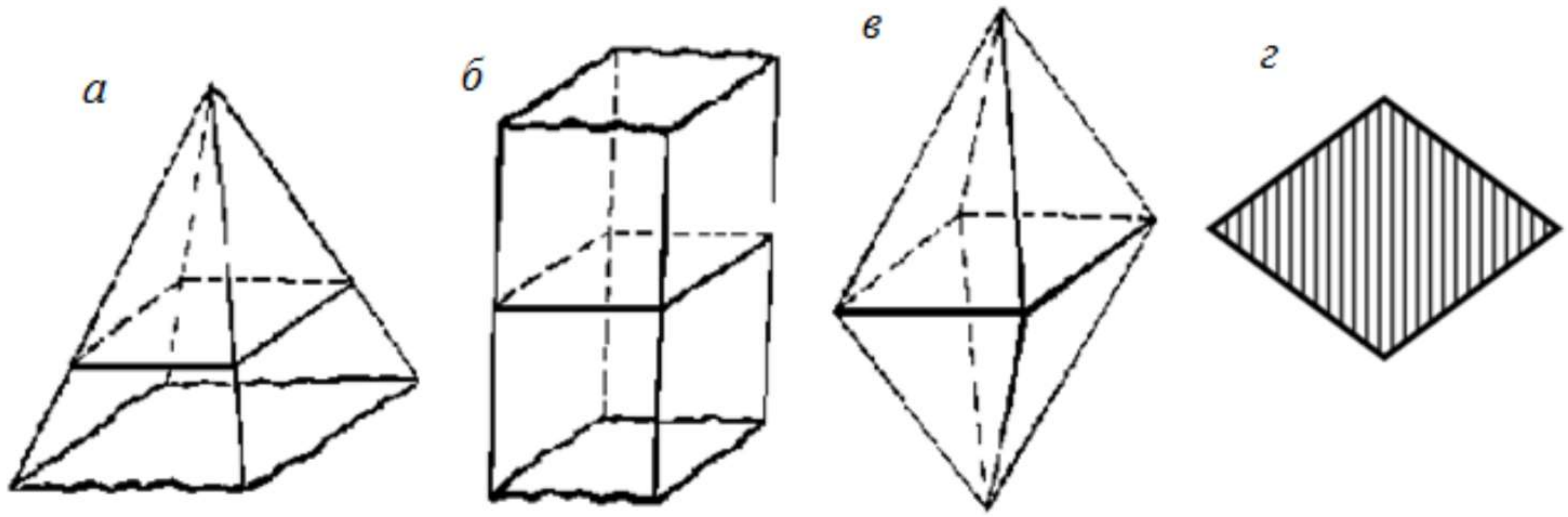


Рис. 1.3 Ромбічна піраміда (***а***), ромбічна призма (***б***), ромбічна біпіраміда (***в***) та форма їх перетину (***г***)

47 простих форм нижчої, середньої та вищої категорій

1. Опис простих форм кристалів нижчої категорій

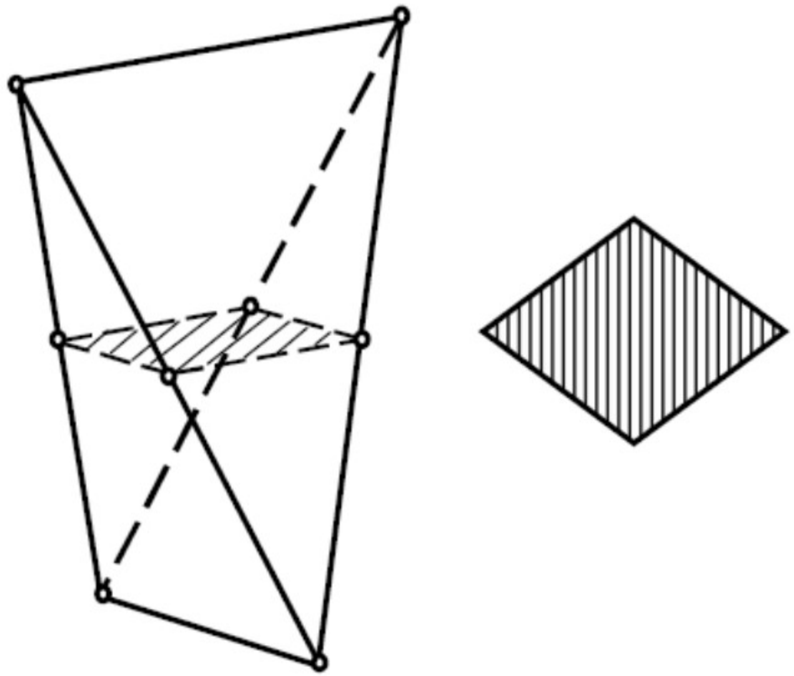
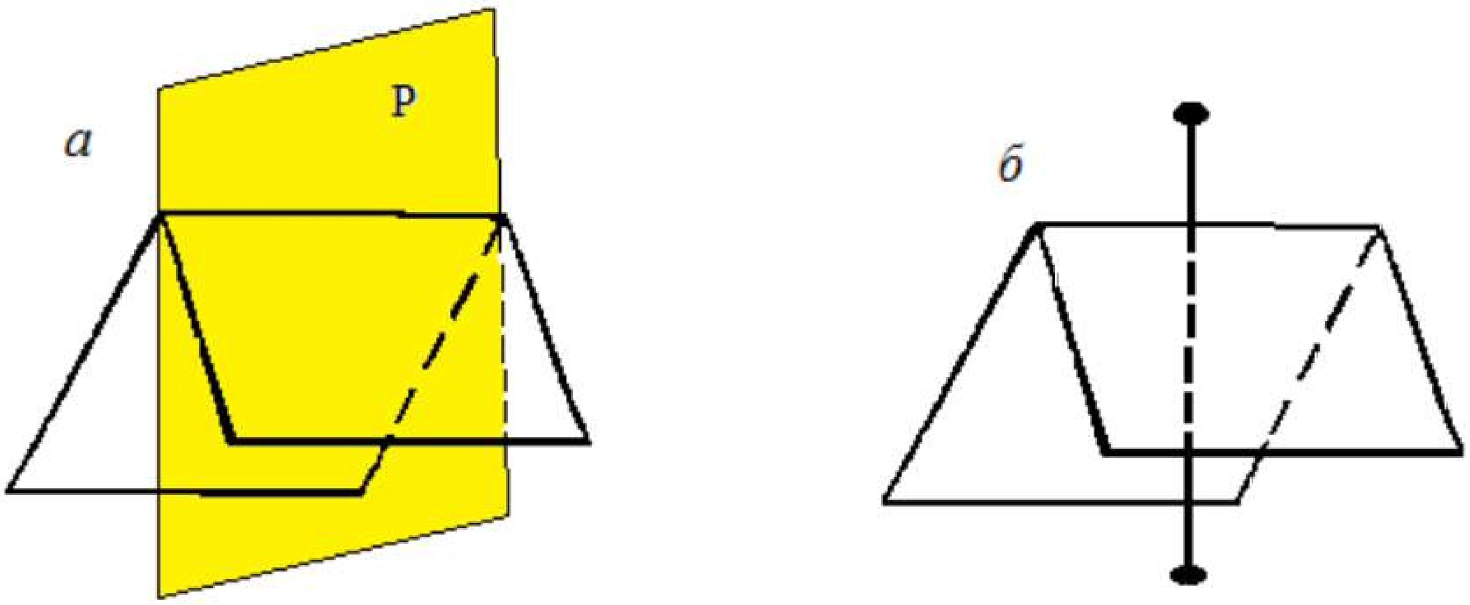


Рис. 1.4 Ромбічний тетраедр та його перетин на середині висоти паралельно двом ребрам

47 простих форм нижчої, середньої та вищої категорій

1. Опис простих форм кристалів нижчої категорій



дóма *сфеноід*

Рис. 1.5 Два види діедрів

47 простих форм нижчої, середньої та вищої категорій

1. Опис простих форм кристалів нижчої категорій

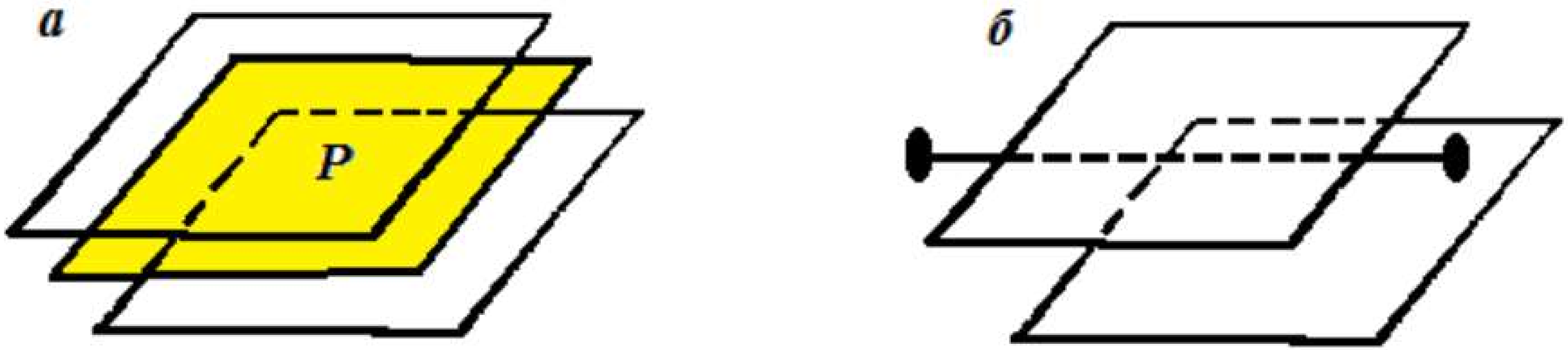


Рис. 1.6 Проста форма пінакоїд

47 простих форм нижчої, середньої та вищої категорій

1. Опис простих форм кристалів нижчої категорій

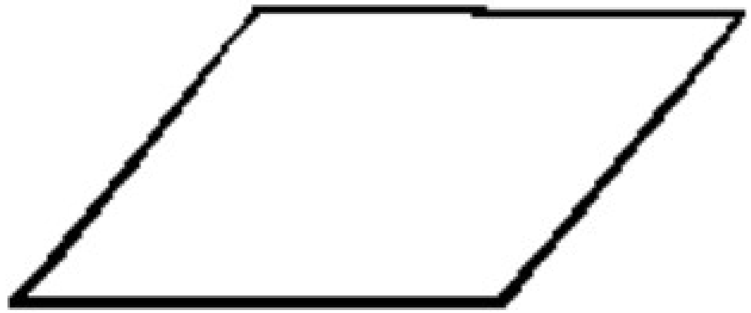


Рис 1.7 Проста форма моноедр

47 простих форм нижчої, середньої та вищої категорій

1. Опис простих форм кристалів нижчої категорій

Таким чином в нижчій категорії може бути ***7*** простих форм.

47 простих форм нижчої, середньої та вищої категорій

2. Опис простих форм кристалів середньої категорій

Назви більшої частини простих форм с*ередньої категорій* утворюються за простою схемою – вказуються дві ознаки: форма основи відповідної фігури і її загальна назва, як то *призма, піраміда або діпіраміда*.

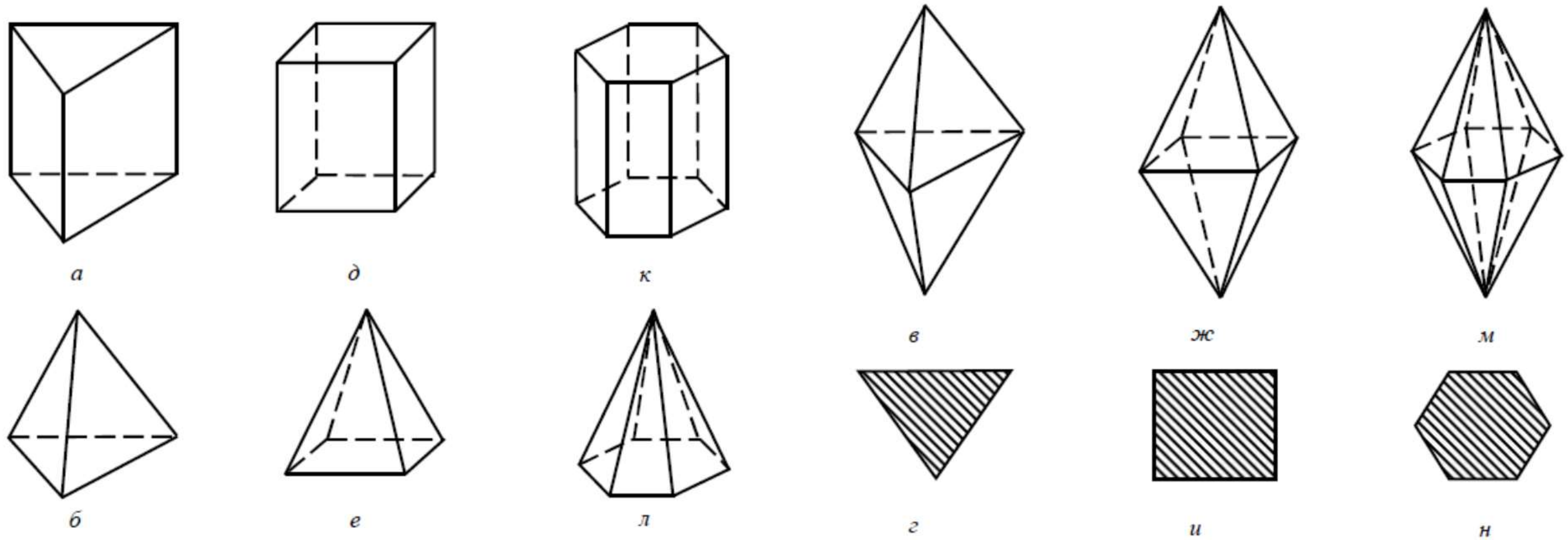
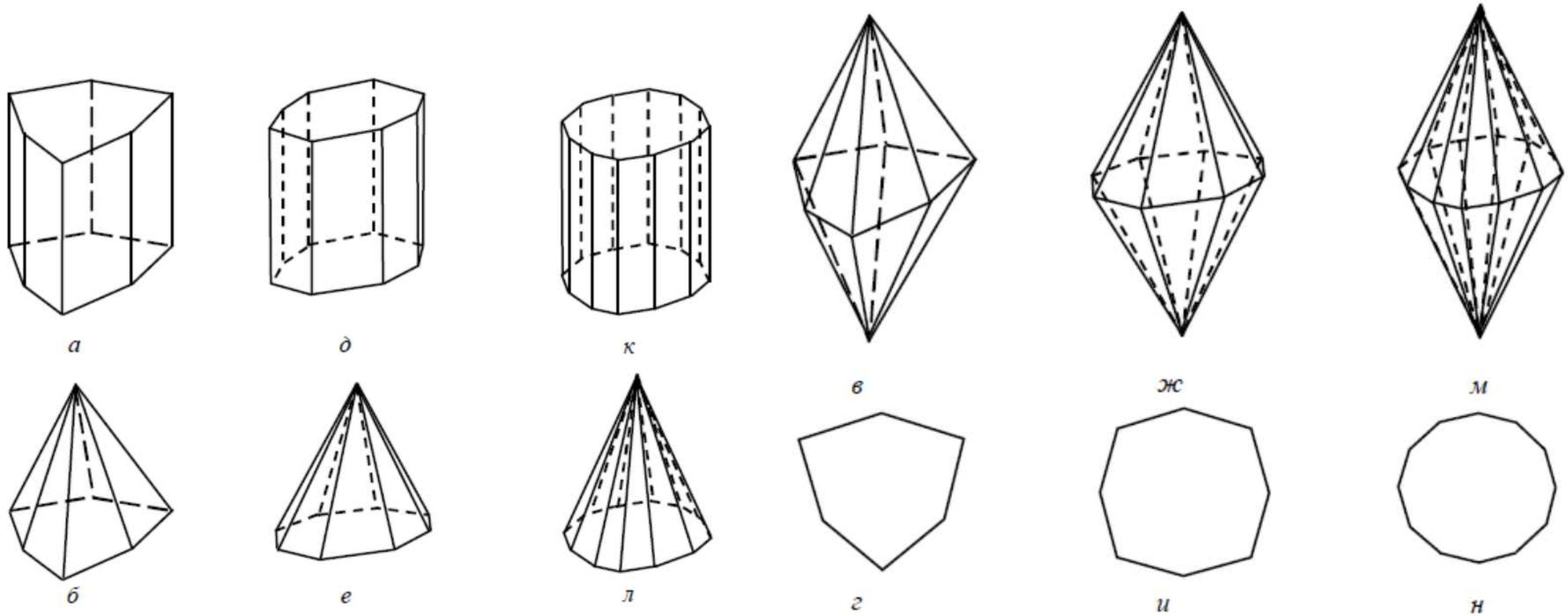


Рис. 2.1 Призми, піраміди, діпіраміди та їх перерізи

47 простих форм нижчої, середньої та вищої категорій

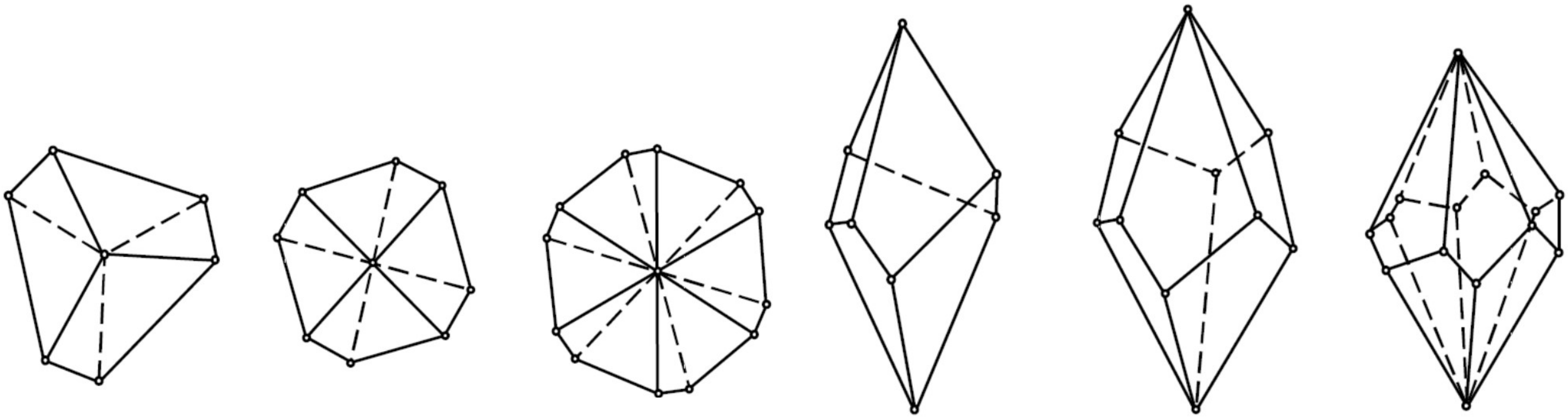
2. Опис простих форм кристалів середньої категорій



Подвоєні призми, піраміди, діпіраміди та їх перерізи

47 простих форм нижчої, середньої та вищої категорій

2. Опис простих форм кристалів середньої категорій

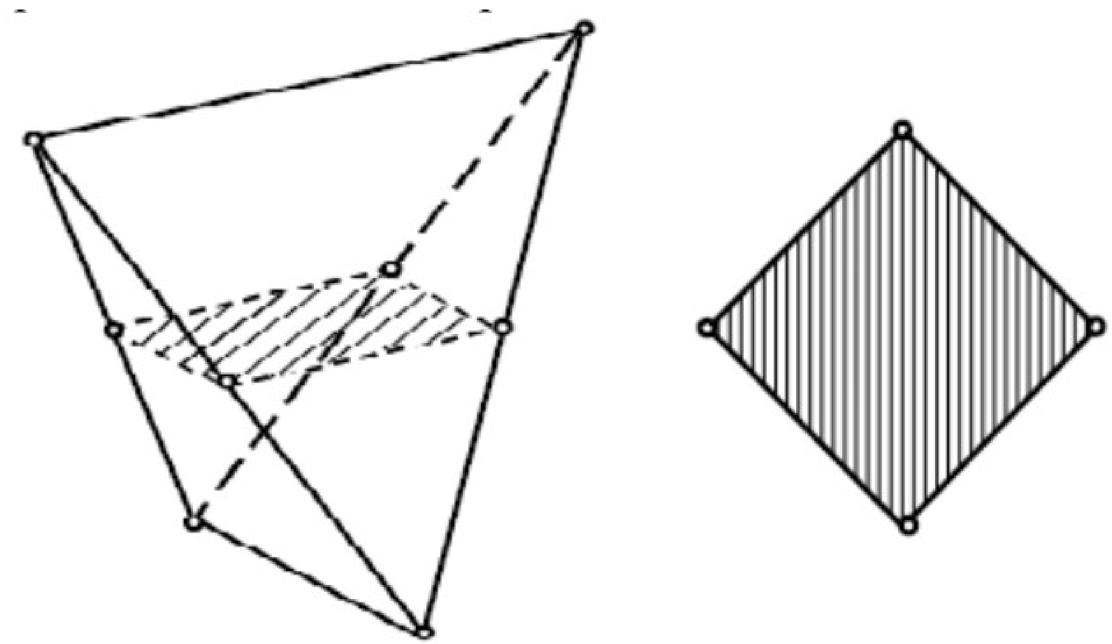


а *б* *в*

Трапецоедри та їх вид зверху:

47 простих форм нижчої, середньої та вищої категорій

2. Опис простих форм кристалів середньої категорій



Тетрагональний тетраедр та його перетин на середині його висоти паралельно двом ребрам

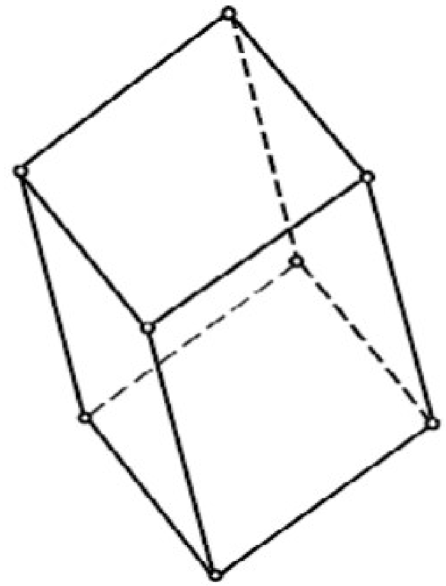
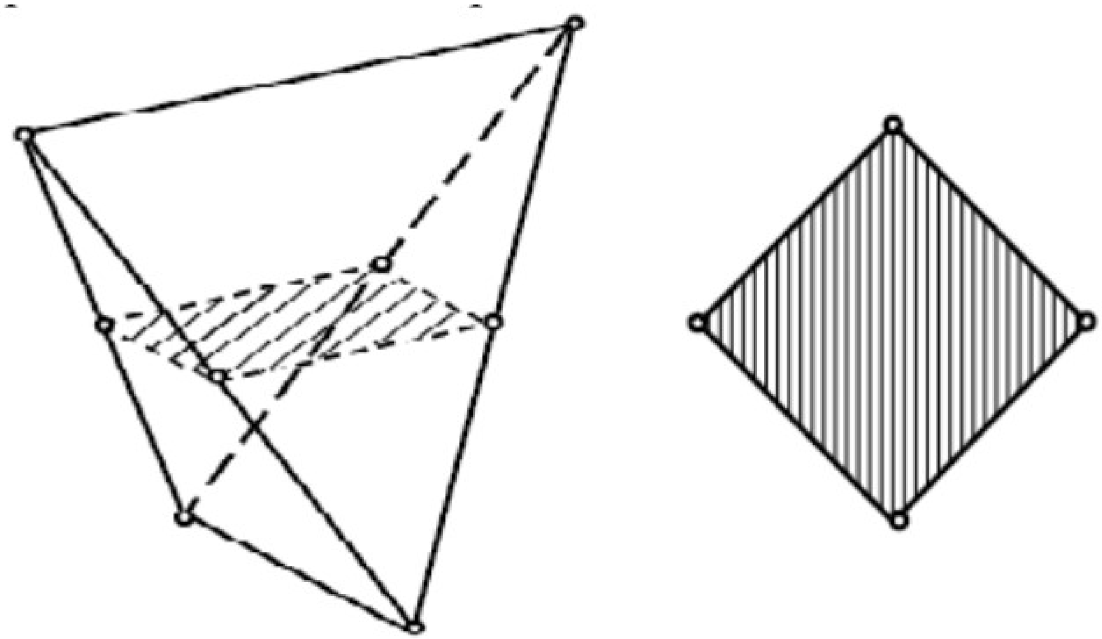


Рис. 2.5 Ромбоедр

47 простих форм нижчої, середньої та вищої категорій

2. Опис простих форм кристалів середньої категорій



Тетрагональний тетраедр та його перетин на середині його висоти паралельно двом ребрам

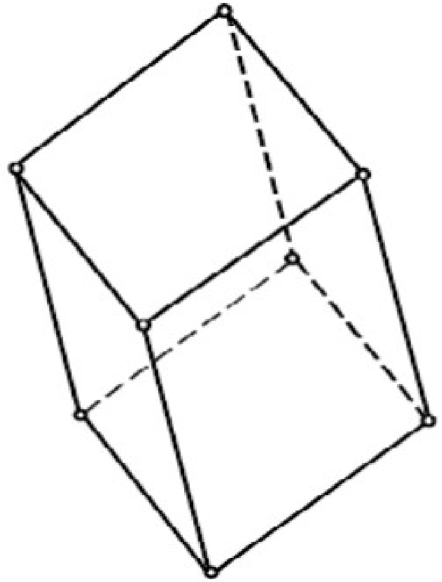
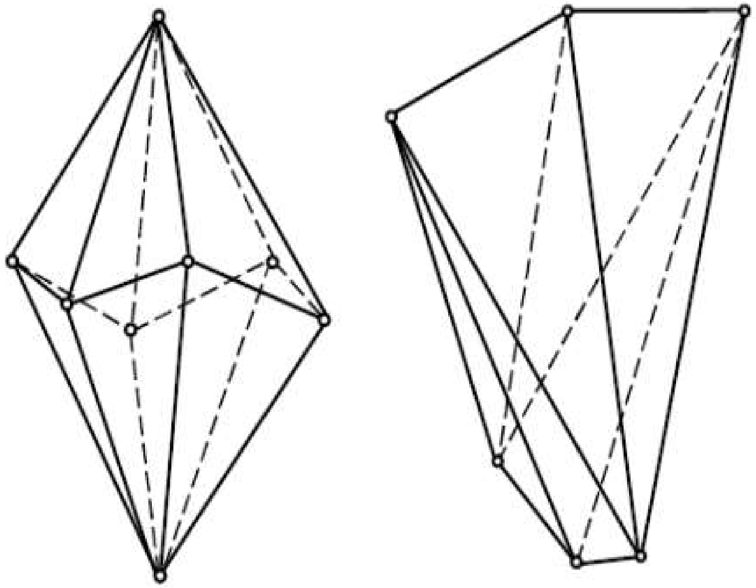


Рис. 2.5 Ромбоедр

47 простих форм нижчої, середньої та вищої категорій

2. Опис простих форм кристалів середньої категорій

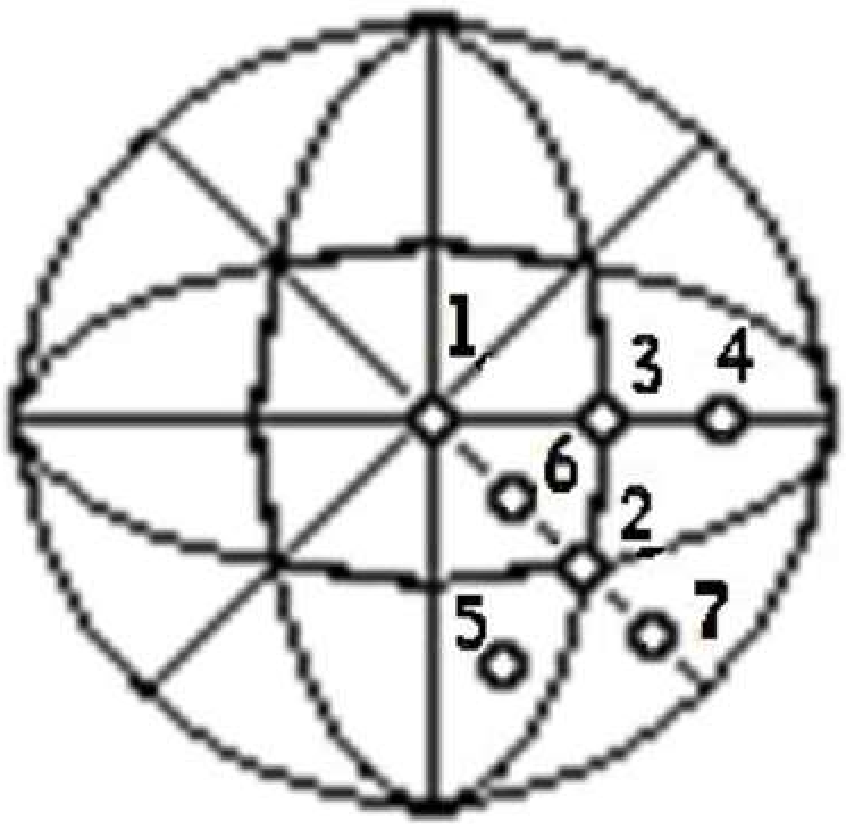


а — *б*

Рис. 2.6 Скаленоедри:
а – тригональний; *б* – тетрагональний

47 простих форм нижчої, середньої та вищої категорій

3. Опис простих форм кристалів вищої категорій



група тетраедра,

, *група гексаедра (куба)*,

, *група октаедра*.

47 простих форм нижчої, середньої та вищої категорій

3. Опис простих форм кристалів вищої категорій

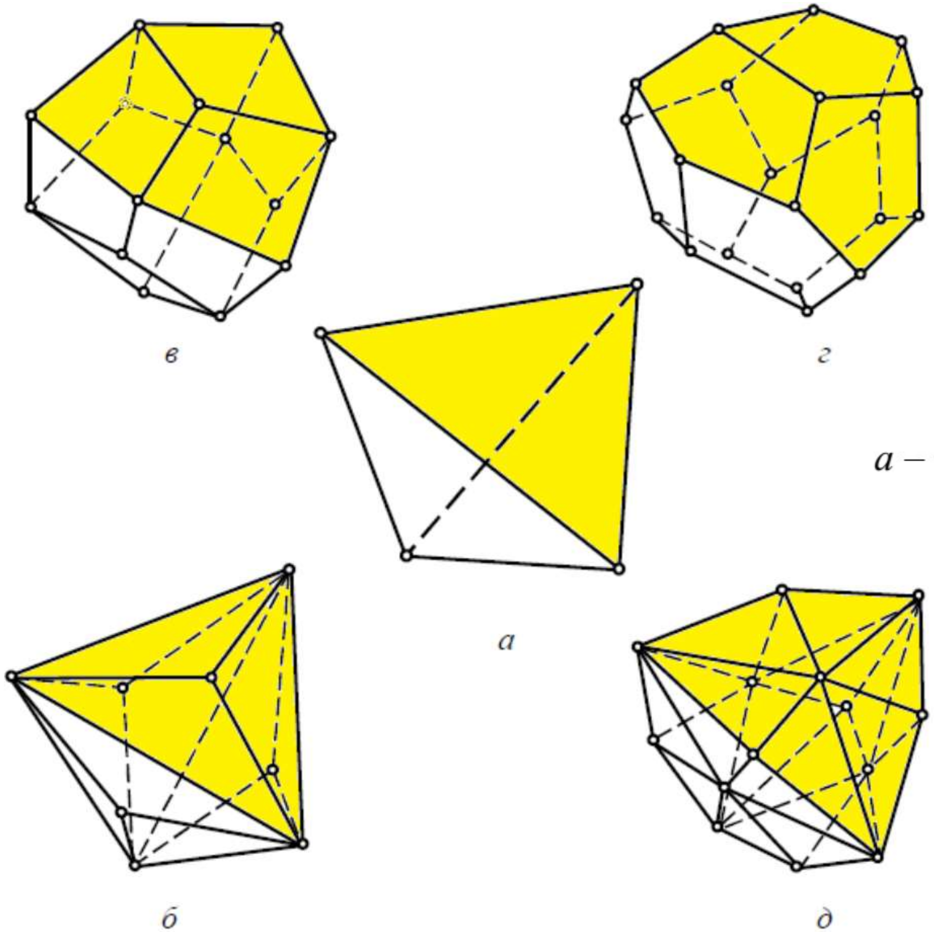


Рис. 3.1 Група тетраедра

а – тетраедр кубічний; *б* – тригонтритетраедр; *в* – тетрагонтритетраедр;
г – пентагонтритетраедр; *д* – гексатетраедр

47 простих форм нижчої, середньої та вищої категорій

3. Опис простих форм кристалів вищої категорій

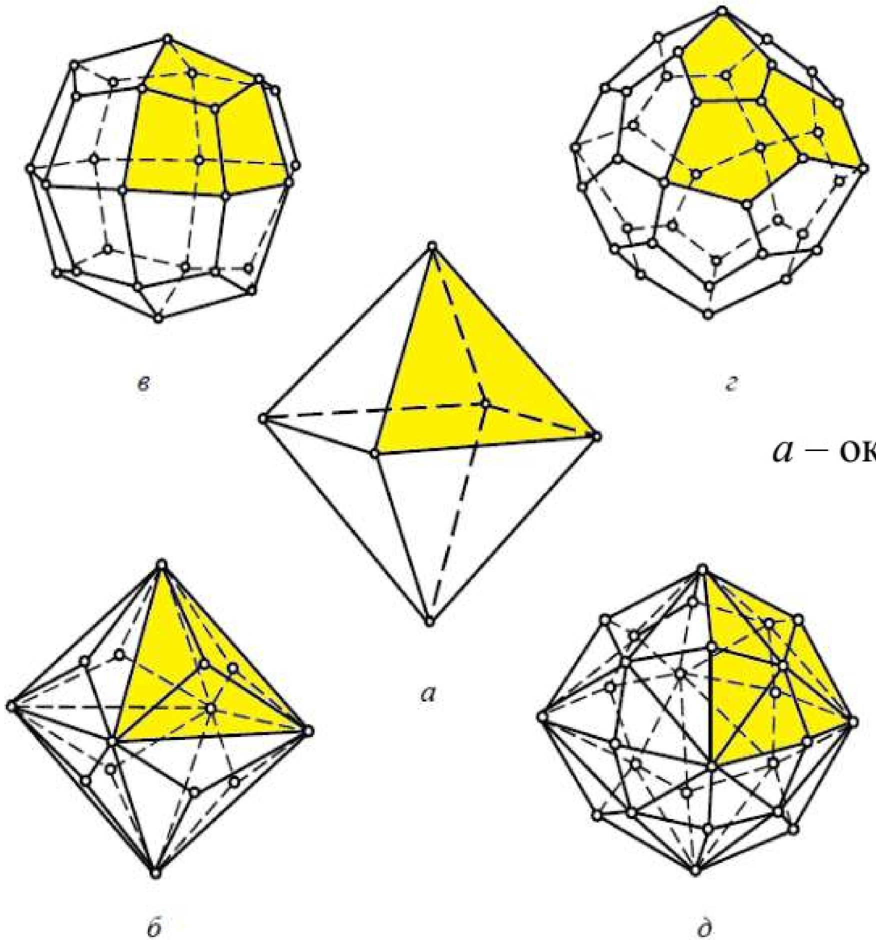


Рис. 3.2 Група октаедра

а – октаедр; *б* – тригонтриоктаедр; *в* – тетрагонтриоктаедр; *г* – пентагонтриоктаедр; *д* – гексаоктаедр

47 простих форм нижчої, середньої та вищої категорій

3. Опис простих форм кристалів вищої категорій

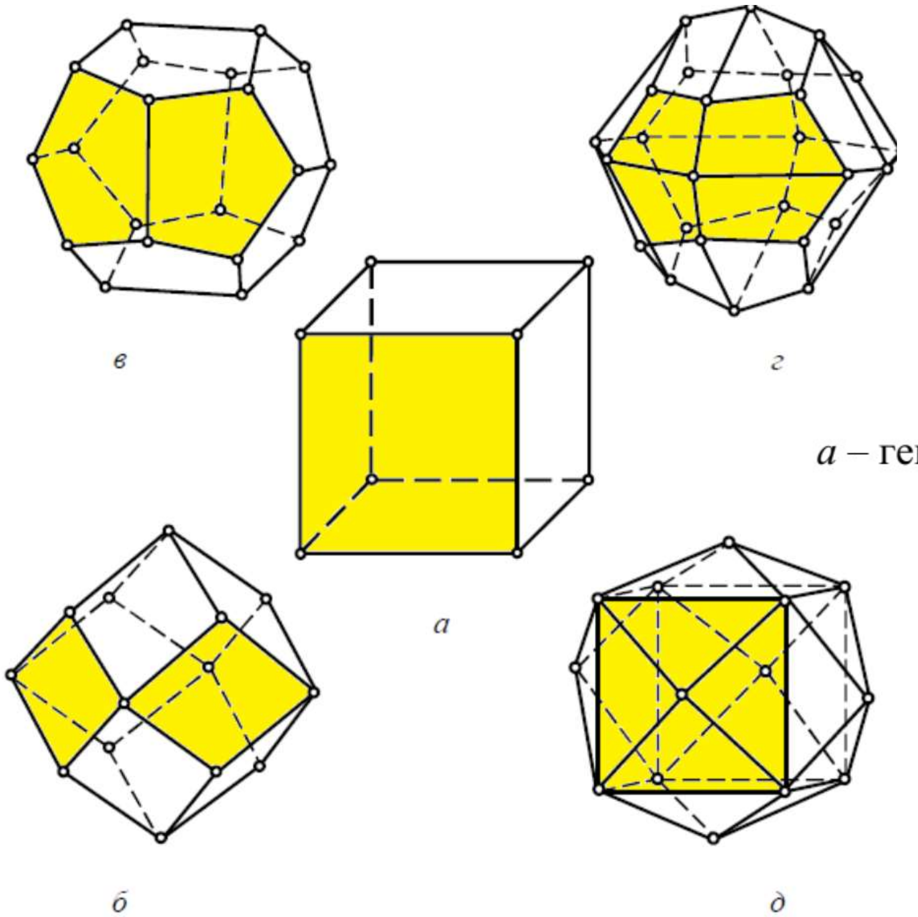
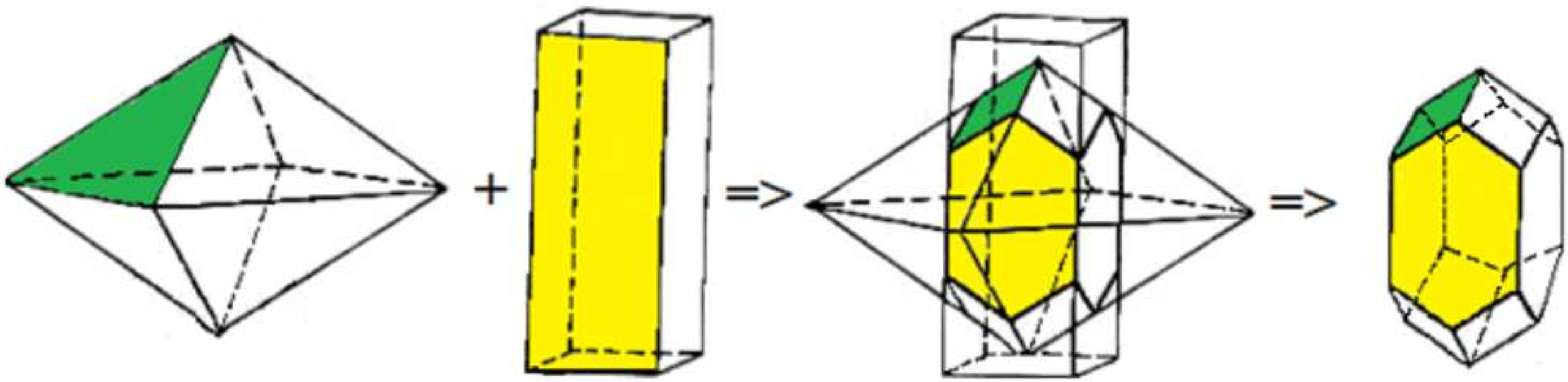


Рис. 3.3. Група гексаедра (куба)

а – гексаедр (куб); *б* – ромбододекаедр; *в* – пентагондодекаедр; *г* – дідодекаедр; *д* – тетрагексаедр

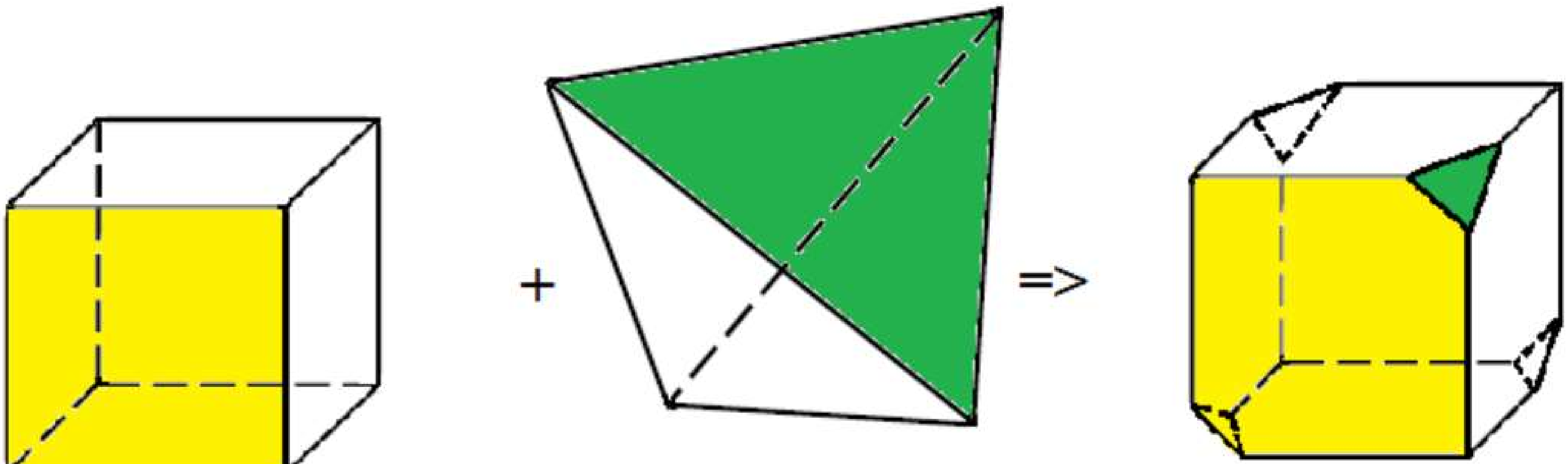
Комбінації простих форм.



Комбінація складається з тетрагональної біпіраміди (закрита проста форма) та тетрагональної призми (відкрита проста форма). Відкрита проста форма завжди “обрізає” закриту просту форму.

Комбінації простих форм.

Розглянемо комбінацію їз гексаедра і тетраедра.



Комбінації простих форм.

Розглянемо комбінацію із гексаедра і октаедра.