1. Введение. Кристаллическое состояние.

Главная особенность кристаллического состояния вещества, отличающая его от газов, жидкостей и аморфных тел, - трехмерная периодичность расположения одинаковых материальных частиц (атомов, ионов, молекул) в пространстве. Рассмотрим эту особенность на простейшем примере кристалла, состоящего из частиц одного сорта.

Выберем произвольную частицу за начальную, и найдем такую же частицу, расположенную на ближайшем расстоянии t_1=min от начальной. В этом же направлении и на таком же расстоянии от второй частицы будет находиться третья частица, далее четвертая и так далее (рис.1.1а). Мы получили одномерную периодическую структуру, называемую *узловой ряд* - каждый атом является узлом этой одномерной «решетки». Вектор t_1, связывающий соседние идентичные частицы 1→2→3→4 и т.д., называется вектором переноса, или трансляцией, а его модуль – шагом, или периодом трансляции.

Найдем теперь частицу, находящуюся от начальной на расстоянии $t_2 \geq t_1$ в направлении, не параллельном векторуt_1. Трансляция t_2 формирует узловой ряд1→2′→3′→4′-… Поскольку частицы 1,2,3,4… первого ряда одинаковы, через каждую из них будет проходить узловой ряд, идентичный ряду 1-2′-3′-4′- …Аналогично, через каждую из частиц 2′,3′,4′ будет проходить узловой ряд, идентичный ряду 1-2-3-4-… Эти две системы пересекающихся узловых рядов образуют двумерную решетку, или *узловую плоскую сетку* (рис.1.1б).

Трансляция $t_3 \geq t_2$в третьем направлении, не лежащем в плоскости t_1-t_2, дает третью систему взаимно параллельных узловых рядов, формируя, таким образом, трехмерную *пространственную решетку*. Каждый узел этой решетки бесконечно повторяется в трех направлениях тремя трансляциями t_1,t_2,t_3, то есть получаем трехмерно-периодическое расположение частиц в пространстве(рис.1.1в).

Ячейка трехмерной решетки, построенная на трех не лежащих в одной плоскости трансляциях t_1, t_2, t_3, в общем случае косоугольная, именуется элементарным параллелепипедом. Она бесконечно повторяется в трех измерениях тремя трансляциями, строя решетку. Отсюда другое название этой ячейки – параллелепипед повторяемости. Трехмерная периодичность обеспечивает дальний порядок в расположении частиц. Это значит, что, выбрав произвольную частицу, мы на заданном расстоянии от нее в заданном направлении с вероятностью p=1 (т.е. достоверно) либо находим другую частицу (если попадаем в узел), либо не находим частицы (если попадаем в междоузлие). Заметим, что обратное положение не верно, и дальний порядок не обязательно связан с трехмерной периодичностью (так называемые «квазикристаллы», обладающие кристаллографически запрещенной симметрией – см. раздел 2.2).

Из трехмерно-периодического строения следуют основные макроскопические свойства кристаллов: однородность, анизотропность и способность самограняться.

Однородность – в любой точке кристалла его скалярные свойства (плотность, теплоемкость, состав и т.п.) и его векторные свойства по параллельным направлениям (электропроводность, светопропускание и т.п.) одинаковы, в силу одинакового расположения строительных единиц.

Анизотропность(греч.*анизос* – неравный, *тропос* – свойство) – векторные свойства в непараллельных направлениях в общем случае различны – из-за различного расположения строительных единиц вдоль непараллельных рядов решетки.

Способность самограняться–принимать в процессе роста форму многогранника, или *полиэдра* (греч. *поли* – много, *эдра* – грань). Это следует из анизотропности скоростей роста кристалла.

На этих трех макроскопических свойствах основано классическое определение кристалла: *кристалл – это твердое однородное анизотропное тело, способное в определенных условиях самограняться.* Однако при ближайшем рассмотрении такое определение кристаллического состояния оказывается неудовлетворительным. Действительно, однородным может быть и аморфное тело (например, стекло). Анизотропию проявляют многие некристаллические тела – древесина, пластмассы, ткани и

т.п. Способность самограняться свойственна не только классическим кристаллам, но и квазикристаллам. Кроме того, эта способность может теряться при высоких температурах (рост из расплава), под воздействием примесей, а также при стесненном росте – в поликристаллических телах, в частности в горных породах.

Определение кристаллического состояния должно базироваться на микроструктуре кристаллического вещества, отличной от структуры любых других состояний вещества, а именно – на трехмерной периодичности расположения частиц (строительных единиц). Однако необходимо иметь свидетельство такой микроструктуры. Таким свидетельством является дифракция (дискретное рассеяние в строго определенных направлениях) рентгеновских лучей на кристаллической решетке. Пропуская пучок рентгеновских лучей через кристалл и фиксируя тем или иным способом рассеянное кристаллом излучение, мы получаем дифракционную картину – *дифрактограмму*,- состоящую из дискретных максимумов интенсивности (например, отдельных пятен на фотопленке). Аморфное тело в таком эксперименте даст непрерывное рассеяние. Впервые дифракция рентгеновских лучей на кристалле была получена Максом Лауэ и его учениками в 1912 году. Теперь, имея свидетельство трехмерно-периодической структуры кристалла, можно дать непротиворечивое определение кристаллического состояния: *кристалл – это твердое тело, имеющее трехмерно-периодическое строение и дающее дискретную дифрактограмму.* Следует заметить, что квазикристаллы также дают дискретные дифрактограммы, но от классических кристаллов они отличаются наличием некристаллографической симметрии в расположении дифракционных максимумов.

2. Симметрия кристаллов

2.1. Симметрические преобразования.

Одно из самых ярких свойств кристаллов – их симметрия (греч.*симметриа* – соразмерность*)*. Симметрия характерна не только для кристаллов, это фундаментальное свойство природы. Самое общее определение симметрии – неизменность объекта относительно определенных преобразований. Для кристаллографии такое определение слишком широко. Так как кристаллы – это пространственные объекты (кристаллический многогранник на макроуровне или кристаллическая структура на микроуровне), то симметрия кристалла – это его неизменность относительно преобразований пространства (или координатной системы). Возьмем, например, равносторонний треугольник ABC (рис.2.1). Поворот его вокруг центра тяжести (точка O) на 120°, т.е. преобразование A→B, B→C, C→A совмещает треугольник сам с собой, оставляя его неизменным.

Преобразования, совмещающие фигуру саму с собой, будем называть *операциями симметрии*. При таких преобразованиях переходят друг в друга, или совмещаются *равные* части фигуры – в данном примере стороны треугольника AB, BCи CA. При этом возможны два случая равенства фигур или элементов фигуры:

а) *прямое*, или *конгруэнтное*равенство (лат. *конгруэнс* – совпадающий) – фигуры совмещаются при наложении (при вложении для трехмерных фигур). Например, два прямоугольных треугольника, изображенные на рис.2.2а, равны конгруэнтно;

б) *зеркальное,* или *энантиоморфное*равенство *(*греч.*энантиос* – противоположный)– фигуры совмещаются при отражении. Так, два прямоугольных треугольника, изображенных на рис.2.2б, совмещаются отражением в прямой PP′, т.е. равны энантиоморфно. Соответственно, мы различаем два типа операций симметрии – I и II рода, или *движение* и *инверсию* (греч. *инверсио* - переворачивать). Различие хорошо видно, если ввести правизну – левизну фигур, или *хиральность* (греч. *хира* – рука). Операции симметрии I рода совмещают равные фигуры или их части одной

хиральности – правые с правыми, левые с левыми. Операции симметрии IIрода совмещают равные фигуры или их части разной хиральности – правые с левыми, левые с правыми.

2.2. Элементы симметрии

Операции симметрии можно, конечно, описывать чисто математически. Но для наглядности удобно каждой операции симметрии сопоставить геометрический образ (плоскость, прямую, точку), который осуществляет данную операцию. Такие вспомогательные геометрические образы называются *элементами симметрии*. Поскольку имеется два рода операций симметрии, то имеем и два рода элементов симметрии. Рассмотрим их.

Элементы симметрии I рода.

Для кристаллических многогранников (конечных тел) операции симметрии Iрода - только повороты. Соответственно, элементы симметрии Iрода – это *поворотные (*простые*) оси симметрии.* Поворотной осью симметрии будем называть прямую, проходящую через центр тяжести фигуры, при повороте вокруг которой на определенный угол фигура совмещается сама с собой. Например, изображенный на рис. 2.3 куб самосовмещается при повороте вокруг прямой, проходящей через центры противоположных граней, на углы 90°, 180°, 270°, (и конечно, 360°). Минимальный угол поворота, при котором фигура самосовмещается, называется *элементарным углом поворота* α оси симметрии. Разделив угол полного оборота 360° на элементарный угол поворота, получим *порядок оси симметрии* $n=360/\alpha$, равный числу самосовмещений фигуры при полном обороте.

Трехмерная периодичность кристаллов накладывает жесткие ограничения на возможные порядки осей симметрии. Рассмотрим узловую сетку (рис.2.4а) с шагом трансляции, одинаковым по образующим ее узловым рядам и минимальным для данной решетки $t_1=t_2=\min$.Тогда через узел А должна проходить поворотная ось симметрии, совмещающая трансляции t_1 и t_2 при повороте на угол α. При этом возникает новая трансляция t_3,шаг которой не может быть меньше минимального шага t_1, т.е. $t_3 \geq t_1=t_2$. Отсюда следует, что $\alpha \geq 60°$, и порядок оси $n \leq 6$. Поскольку порядок оси по определению – целое число, то возможные порядки – 1, 2, 3, 4, 5, 6. Однако оси пятого порядка в трехмерно-периодических структурах также невозможны. Для доказательства рассмотрим узловой ряд с трансляцией t_1, минимальной для данной решетки (рис.2.4б). Пусть через соседние узлы А и В перпендикулярно плоскости решетки проходят оси пятого порядка. Эти оси поворачивают вектор трансляции на углы ±360°/5= ±72°, переводя точки А и В в точки А′ и В′ соответственно. При этом возникает новая трансляция t_2=А′В′ с шагом, меньшим минимального. Более того, помещая оси пятого порядка в следующие точки исходного узлового ряда C,D и т.д., получим узловой ряд А′В′В′′С′ С′′D′… с неравномерным шагом трансляции . Таким образом, оси пятого порядка не совместимы с трехмерной периодичностью (заметим, что в квазикристаллах, в которых отсутствует трехмерная периодичность, такие оси возможны).

Итак, в кристаллах невозможны оси симметрии порядков пятого и выше шестого. Это составляет суть одного из основных законов кристаллографии – *закона симметрии*.

Поворотные оси симметрии в символике Браве обозначаются как L_n , где индекс n – порядок оси. Оси с n>2 принято называть *осями высшего порядка*. Ось L_1вводится для общности – при повороте на 360° вокруг любого направления любая фигура совмещается сама с собой (тождественное преобразование).

На рис.2.5 показаны многогранники, имеющие поворотные оси симметрии разного порядка. Ось симметрии L_n может проходить через одну или две вершины кристалла – тогда в вершине должны сходиться nравных граней (или кратное nих количество) - рис.2.5а,б. Оси симметрии могут проходить через центры граней – тогда эти грани должны быть многоугольниками с числом сторон, равным или кратным n – рис.2.5б,в,г. Ось L_2может проходить через середину ребра, тогда в этом ребре сходятся

две равные грани – рис.2.5г. Выяснить, является ли данное направление поворотной осью симметрии, довольно просто. Для этого надо посмотреть на кристалл вдоль этого направления и посчитать, сколько раз вокруг него повторяются равные грани.

Отметим еще, что для осей симметрии L_4 и L_6самосовмещение фигуры можно получить при повороте не только на элементарный угол оси, но и на кратные ему углы - 180° для L_4 и 120° и 180° для L_6,т.е. эти оси включают в себя оси более низких порядков.

Элементы симметрии II рода.

Плоскость симметрии является самым простым для понимания элементом симметрии IIрода. Она обозначается буквой *m*. Плоскость симметрии делит фигуру на две зеркально равные части, т. расположенные друг относительно друга как предмет и его зеркальное изображение – рис.2.6а. Проведя из каждой точки фигуры перпендикуляр к плоскости, получим образ этой точки на продолжении перпендикуляра по другую сторону плоскости на таком же расстоянии, как исходная точка. Подчеркнем, что плоскость симметрии делит фигуру не просто на равные, а именно на зеркально равные части. Так, на рис.2.6б плоскость, пересекающая фигуру по линии PQ, не является плоскостью симметрии, хотя и делит фигуру на равные части.

Плоскости симметрии могут проходить через центры граней перпендикулярно к ним, через ребра, перпендикулярно ребрам через их середины или через вершины кристалла. Все варианты видны на рис.2.6в. Плоскость симметрии легко обнаружить, если смотреть вдоль испытуемой плоскости и сравнивать части кристалла, лежащие по разные стороны от нее.

Центр инверсии, обозначается буквой С. Центром инверсии называется точка, совпадающая с центром тяжести фигуры, при отражении в которой фигура совмещается сама с собой – рис.2.7. Проведя из каждой точки фигуры прямую через центр инверсии, получим образ этой точки по другую сторону от центра на таком же расстоянии от него, что и исходная точка.Таким образом, каждому элементу фигуры (вершине, ребру, грани) соответствует такой же равноудаленный от центра элемент, причем эквивалентные ребра и грани равны и параллельны (точнее, антипараллельны). Поэтому определить наличие или отсутствие центра инверсии очень просто. Нужно поочередно помещать многогранник каждой гранью на поверхность стола и смотреть, найдется ли для нижней грани равная ей и параллельная верхняя грань. Если это так, то центр инверсии у фигуры есть, в противном случае его нет.

Инверсионные оси - это оси симметрии, выполняющие сложные операции – сочетание поворота фигуры вокруг оси с отражением в центре тяжести фигуры как в центре инверсии. Обозначения инверсионных осей - L_{in}, порядки осей n - те же, что и для поворотных осей, т.е. n=1,2,3,4,6. На рис.2.8а фигура ABCDEF имеет инверсионную ось шестого порядка L_{i6} – поворот вокруг этой оси на 60°переводит фигуру в $A'B'C'D'E'F'$, а последующее отражение в центре тяжести O – в фигуру, идентичную исходной. Обращаем внимание, что эта фигура имеет простую (поворотную) ось симметрии L_3, но на самом деле симметрия ее выше – L_{i6} .

Из шести инверсионных осей симметрии пять не являются самостоятельными, и их действие эквивалентно действию других элементов симметрии или их комбинаций: L_{i1}=C, L_{i2}=*m*, L_{i3}=L_3+C, L_{i6}=L_3+⊥*m*(последнее хорошо видно на рис.2.8а). Только L_{i4}является вполне самостоятельной инверсионной осью, не заменяемой никакими комбинациями, и только эту инверсионную ось имеет смысл искать в фигуре – остальные получаются автоматически из более простых для поиска элементов симметрии. Ось L_{i4}обязательно совпадает с поворотной осью L_2. Но при этом равных граней, параллельных или наклонных к оси, будет вдвое больше, чем их было бы в случае L_2, и совмещаться они будут четырехкратно, тогда как осью L_2 – только попарно. Так, на фигуре рис.2.8б ось L_2совмещает поворотом на 180° грани ABCи ABD, а также ADCиBCD. Ось L_{i4} поворотом на 90° и отражением в точке O последовательно совмещает граниABC→CDB→BAD→DCA.

Отметим еще, что хотя плоскость симметрии *m* обнаружить, конечно, гораздо проще, чем L_{i2}, часто удобнее плоскость *m*представлять именно как перпендикулярную к этой плоскости инверсионную ось второго порядка – с такими случаями мы далее столкнемся при рассмотрении теорем сложения (раздел 2.3). Эквивалентность L_{i2} и *m*показана на рис. 28в: поворот на 180° вокруг оси L_{i2}дает преобразование AB→A′B′, отражение в центре фигуры – переход A′B′→A′′B; отражение в плоскости *m*, перпендикулярной L_{i2}, преобразует сразу ABвA′′B.

В одном многограннике может присутствовать несколько (иногда довольно много) элементов симметрии. Например, в изображенном на рис.2.9 кубе имеются три оси четвертого порядка $3L_4$, перпендикулярных граням куба и, соответственно, взаимно перпендикулярных (а). Через 8 попарно противоположных вершин куба (в каждой из которых сходится по три грани) проходят четыре оси третьего порядка $4L_3$(б). Через середины двенадцати попарно противоположных ребер куба проходят шесть осей второго порядка $6L_2$(в). С плоскостями симметрии немного сложнее. Хорошо видно, что есть плоскости симметрии, перпендикулярные трем осям четвертого порядка, итого 3*m* (г). Кроме того, есть диагональные плоскости, перпендикулярные каждой из шести осей второго порядка, итого 6*m* (д). В сумме имеем девять плоскостей симметрии 9*m*. И есть центр инверсии, так как каждой грани куба имеется параллельная и равная ей грань. Других элементов симметрии нет. Теперь можем записать *формулу симметрии* куба, или учебную формулу Браве: $3L_44L_36L_29mC$. При записи формулы Бравеиз имеющихся элементов симметрии сначала выписываем оси симметрии высшего порядка, простые или инверсионные, затем оси второго порядка, далее – плоскости симметрии, и последним – центр инверсии. Исключением являются кристаллы, имеющие $4L_3$ – эту комбинацию всегда записывают на втором месте. На первом месте в этом случае записывают три взаимно перпендикулярных оси симметрии, которыми могут быть как L_4 или L_{i4}, так и L_2 – см.раздел 2.4.

2.3. Взаимодействие элементов симметрии (теоремы сложения)

Хотя в кристалле может быть несколько разных элементов симметрии, их совокупность не может быть произвольной. Трехмерная периодичность структуры кристалла накладывает жесткие ограничения на возможные сочетания элементов симметрии. Дело в том, что элементы симметрии связаны друг с другом, взаимозависимы. Действительно, последовательное выполнение двух операций симметрии g_1 и g_2 само является операцией симметрии, так как оставляет фигуру неизменной: $A(g_1)\rightarrow A'(g_2)\rightarrow A''$ эквивалентно $A(g_3)\rightarrow A''$. Эта третья операция g_3называется *равнодействующей* двум первым g_1и g_2, а последовательное выполнение двух операций симметрии – *умножением* операций. Таким образом, если G –полный набор операций симметрии данной фигуры, ag_1, $g_2 \epsilon G$ – операции из этого набора, $tog_{1\circ}g_2 \epsilon G$–операция из этого же набора. Поскольку это верно для любых операций симметрии из данного набора, то они составляют замкнутую группу (т.е. последовательным перемножением всех пар операций мы получим все операции из этой же группы, и ничего сверх этого).

В качестве примера рассмотрим фигуру, имеющую плоскость симметрии*m* и центр инверсииC – рис.2.10а. Размножая последовательно асимметричную точку этими элементами (рис.2.10б) :1→2, 1→3, 3→4, легко обнаруживаем, что точки связаны также осью симметрии L_2, перпендикулярной плоскости m: 1→4, 2→3. Таким образом, произведение каждых двух операций дает третью операцию этого же набора: $m\cdot C=L_2$, $m\cdot L_2=C$, $L_2\cdot C=m$.Для строгости заметим, что набор дополняется еще операцией идентичности, или осью L_1, которой является любое направление в кристалле.

В геометрической кристаллографии принято говорить не об умножении операций симметрии, а о *сложении элементов симметрии.* Правила, которые позволяют по двум элементам симметрии найти третий, им равнодействующий элемент симметрии, называются *теоремами сложения*. Рассмотрим эти теоремы.

Все элементы симметрии кристаллических многогранников являются осями симметрии – простыми или инверсионными (*m*иСсводятся к L_{i2} и L_{i1} соответственно). Поэтому все теоремы сложения для многогранников являются частными случаями общей *теоремы Эйлера: поворот вокруг двух пересекающихся осей симметрии эквивалентен повороту вокруг третьей оси, им равнодействующей (и проходящей через точку их пересечения).* Найти положение равнодействующей оси и ее элементарный угол поворота можно следующим образом (рис.2.11): а)через исходные оси проводим плоскость 1; б)через одну из осей проводим плоскость 2 под углом к плоскости 1, равным половине элементарного угла поворота этой оси; в)через вторую ось проводим плоскость 3 под углом к плоскости 1, равным половине элементарного угла поворота этой оси; г) линия пересечения плоскостей 2 и 3 будет искомой равнодействующей осью симметрии, а угол между плоскостями 2 и 3 равен половине элементарного угла поворота этой оси; д)если исходные оси симметрии однородные (обе простые или обе инверсионные), равнодействующая ось будет простой; еслиже они разнородные(одна простая, другая инверсионная), равнодействующая ось будет инверсионной.

При практическом определении элементов симметрии кристаллических многогранников теоремой Эйлера пользоваться неудобно. Поэтому используют более простые частные варианты этой теоремы.

Теорема 1. Две поворотные оси симметрии второго порядка, пересекающиеся под углом λ, дают в качестве равнодействующей поворотную ось симметрии порядка nc элементарным углом поворота $\alpha=2\lambda$, перпендикулярную обеим исходным осям.

*Следствие 1а.*Если поворотной оси симметрии порядка n перпендикулярна поворотная ось симметрии второго порядка, таких осей второго порядка будет n (столько, каков порядок исходной оси).

Следствие 1б. Если инверсионной оси симметрии порядка nперпендикулярна поворотная ось симметрии второго порядка, таких осей второго порядка будет столько, каков порядок простой оси, совпадающей с инверсионной (3 для L_{i3}, 2 для L_{i4}, 3 для L_{i6}).

Теорема 2. Две плоскости симметрии, пересекающиеся под углом λ, дают в качестве равнодействующей поворотную ось симметрии порядка n с элементарным углом поворота $\alpha=2\lambda$, совпадающую с линией пересечения исходных плоскостей.

Следствие 2а. Если через поворотную ось симметрии порядка n проходит плоскость симметрии, таких плоскостей будетn (столько, каков порядок исходной оси).

Следствие 2б. Если через инверсионную ось симметрии порядка n проходит плоскость симметрии, таких плоскостей будет столько, каков порядок простой оси, совпадающей с инверсионной (3 для L_{i3}, 2 для L_{i4}, 3 для L_{i6}).

Теорема 3. Поворотная ось симметрии второго порядка и плоскость симметрии, пересекающиеся под углом λ, дают в качестве равнодействующей инверсионную ось симметрии порядка nc элементарным углом поворота $\alpha=180°-2\lambda$, лежащую в плоскости симметрии и перпендикулярную исходной оси второго порядка. (З*амечание:* если вместо плоскости симметрии рассмотреть перпендикулярную ей инверсионную ось второго порядка, пересекающуюся с исходной поворотной осью под углом $\lambda'=90°-\lambda$, получим $\alpha=2\lambda'$, как и для предыдущих теорем).

*Следствие 3а.*Если через инверсионную ось симметрии с элементарным углом поворота α проходит плоскость симметрии, то имеется перпендикулярная инверсионной оси поворотная ось симметрии второго порядка под углом к плоскости симметрии $\lambda=90°-\alpha/2$. Аналогично, ось L_2,перпендикулярная инверсионной оси, дает плоскость симметрии, проходящую через инверсионную ось и делающую с осью L_2угол $\lambda=90°-\alpha/2$.

*Следствие 3б.*Если плоскость симметрии перпендикулярна поворотной оси симметрии второго порядка, то на их пересечении имеется центр инверсии. Справедливы и все перестановки в этом

утверждении: центр инверсии и плоскость симметрии дают L_2, перпендикулярную плоскости; центр инверсии и ось L_2дают плоскость симметрии, перпендикулярную оси (см. рис.2.10).

Поскольку любая ось симметрии четного порядка включает ось второго порядка (поворот на 180° равен 2×90° или 3×60°), то следствие 3б можно расширить: ось четного порядка и перпендикулярная ей плоскость симметрии дают на их пересечении центр инверсии. Удобно также следующее расширение: если есть центр инверсии, то плоскостей симметрии столько, сколько осей четного порядка (и наоборот).

Использование теорем сложения значительно облегчает определение элементов симметрии кристаллических многогранников.

2.4. Виды симметрии (точечные группы симметрии).

Мы уже видели, что кристаллические многогранники не могут иметь произвольного сочетания элементов симметрии в силу взаимодействия этих элементов. Количество возможных наборов элементов симметрии в кристаллах ограничено – их всего 32, и называются они *виды симметрии.* С другой стороны, поскольку операции симметрии образуют замкнутую группу (в алгебраическом смысле), то другое название видов симметрии – *точечные группы симметрии* (точечные – так как любые симметрические преобразования оставляют хотя бы одну точку фигуры неподвижной, не преобразующейся в другие точки).

Зная теоремы сложения элементов симметрии, мы можем вывести все возможные для кристаллов виды симметрии. Принцип вывода прост: задаем простейшие наборы элементов симметрии (*порождающие* элементы, или *генераторы*), и из этих простейших наборов с помощью теорем сложения получаем полные наборы элементов симметрии. Возможны семь порождающих наборов, не выводимых друг из друга с помощью теорем сложения. Им соответствуют семь семейств видов симметрии:

Примитивные – одна поворотная ось симметрии порядка n.

Инверсионно-примитивные – одна инверсионная ось симметрии порядка n.

Центральные– поворотная ось симметрии порядка nи центр инверсии.

Планальные – поворотная ось симметрии порядка nи проходящая через нее плоскость симметрии.

Инверсионно-планальные–инверсионная ось симметрии порядка n и проходящая через нее плоскость симметрии.

Аксиальные – поворотная ось симметрии порядка n и перпендикулярная ей поворотная ось симметрии второго порядка.

Аксиально-центральные – набор элементов симметрии аксиального семейства и центр инверсии.

Теперь, используя теоремы сложения, составим таблицу видов симметрии (табл.2.1). В верхней графе таблицы помещаем семь генераторов, в левом столбце – порядок порождающей оси симметрии. В клетках таблицы помещаем полные наборы элементов симметрии, полученные из порождающих наборов. Некоторые виды симметрии могут быть получены исходя из разных генераторов. Повторяющиеся наборы будем заключать в скобки.

Посчитав только неповторяющиеся наборы элементов симметрии, получим 27 видов симметрии. На самом деле их больше. Существуют высокосимметричные кристаллы, содержащие более одной оси высшего порядка. Простейший набор элементов симметрии для таких кристаллов – $3L_2 4L_3$. Соответствующий вид симметрии будем считать примитивным. Добавление центра инверсии переводит этот вид симметрии в центральный (либо в инверсионно-примитивный, так как $L_3+C=L_{i3}$; предпочтение отдаем центральному виду симметрии). Проводячерез $4L_3$ плоскости симметрии, получим планальный вид симметрии. Однако при этом оси L_2 превращаются в инверсионные оси L_{i4} в соответствии с теоремой 3. Поэтому данный вид симметрии отнесем к инверсионно-планальному

семейству. Добавление к примитивному набору $3L_2 4L_3$ дополнительных осей симметрии по диагоналям между каждой парой исходных осей L_2дает аксиальный вид симметрии, при этом исходные оси L_2превращаются в оси четвертого порядка $3L_4$в соответствии с теоремой 1. Наконец, добавление к аксиальному набору центра инверсии дает аксиально-центральный вид симметрии. Итого мы получили еще пять видов симметрии, а всего – 32 вида. Этими тридцатью двумя видами симметрии исчерпывается все разнообразие симметрии кристаллических многогранников.Осваивающим курс предлагается в качестве упражнения
самостоятельно получить все наборы элементов симметрии, отвечающие 32-м видам симметрии и представленные в таблице 2.1. Показанные в клетках таблицы стереографические проекции элементов симметрии будут рассмотрены далее, в разделе 3.

2.5. Категории и сингонии. Единичные направления.

Разные виды симметрии существенно различаются по степени симметричности, что хорошо видно в таблице 2.1. Можно 32 вида симметрии сгруппировать в три *категории* – низшую, среднюю и высшую. К *низшей* категории будем относить виды симметрии, не содержащие осей симметрии высшего порядка (т.е. порядка выше второго). К *средней* категории относятся вида симметрии, имеющие одну ось симметрии высшего порядка. В *высшую* категорию попадают высокосимметричные кристаллы с несколькими осями симметрии высшего порядка (табл.2.1).
Далее, внутри категорий можно провести дальнейшую группировку видов симметрии, выделяя 7 *сингоний* (греч.*син* – одинаковый, *гониа* – угол). Смысл этого термина будет ясен в дальнейшем, когда мы введем кристаллографическую систему координат – раздел 5.2. Тогда же прояснится и смысл названий разных сингоний. Пока заметим только, что в названия большинства сингоний входят греческие числительные. Поскольку эти числительные входят и в другие составные термины геометрической кристаллографии, дадим их перечень:
Моно - один, *ди* – два, *три* – три, *тетра* – четыре, *пента* – пять, *гекса* –шесть, *окта* – восемь,*дека* – десять,*додека* – двенадцать.
В таблице 2.2 даны характеристики сингоний по симметрии.
О степени симметричности кристаллов можно судить также по количеству в них особых, или единичных направлений. Мы уже знаем, что свойства кристаллов различны по разным направлениям (анизотропия кристаллов). Но если данное направление размножается элементами симметрии кристалла, значит, для этого направления есть эквивалентные направления,в которых свойства будут такими же. Направления, связанные элементами симметрии, называются *симметрично-равными.* С другой стороны, в кристалле возможны направления, которые не размножаются элементами симметрии, им нет эквивалентных, симметрично-равных направлений. Свойства в таких особых направлениях могут отличаться от свойств в любых других направлениях. Эти направления называются *единичными.* Понятно, что чем выше симметрия кристалла, тем меньше в нем единичных направлений
В *кристаллах высшей категории* (кубическая сингония), благодаря их высокой симметрии, единичных направлений нет – любому направлению найдутся симметрично-равные направления. В *кристаллах средней категории* возможно только одно единичное направление, совпадающее с единственной осью симметрии высшего порядка. Все другие направления этой осью симметрии будут размножаться. Заметим сразу, что это дает дополнительный критерий для обнаружения инверсионной оси симметрии четвертого порядка. Если найденная ось L_2является единичным направлением, и других единичных направлений в фигуре нет, то это ось L_{i4}.
Для *низшей категории* единичных направлений больше одного, но вразныхсингониях их разное количество. Кристаллы *ромбической сингонии* имеют три взаимно перпендикулярных оси симметрии

второго порядка – простые или инверсионные (перпендикуляры к плоскостям симметрии). С этими осями совпадают три единичных направления. Действительно, каждое из этих направлений двумя оставшимися перпендикулярными к нему осями симметрии не размножается –происходит лишь совмещение противоположных концов направления при повороте на 180° вокруг L_2 или при отражении в плоскости*m*. Любые другие направления, кроме этих трех, осями симметрии второго порядка или плоскостями симметрии размножаются (удваиваются).В кристаллах *моноклинной сингонии* имеется только одна ось второго порядка – простая или инверсионная. Направление, совпадающее с этой осью, является единичным и не размножается, так как других элементов симметрии (кроме, может быть, центра инверсии) нет. Кроме того, не размножаются и все направления, лежащие в плоскости, перпендикулярной L_2илиL_{i2} (т.е. в плоскости *m*). Итак, в кристаллах моноклинной сингонии имеется множество единичных направлений (различающихся между собой!), но не все направления единичны. В кристаллах *триклинной сингонии* единичны все направления (и все они между собой различаются), поскольку нет элементов симметрии, которые бы их размножали. Если есть центр инверсии, то он лишь совмещает разные концы каждого направления.

Характеристика категорий и сингоний по количеству и расположению единичных направлений приведена в таблице 2.2

2.6. Полярные направления

Единичные направления имеют важное значениев кристаллофизике, так как физическиесвойства в единичных направлениях могут быть особыми, уникальными для данного кристалла. Еще большее значение имеют *полярные направления*, с которыми связаны свойства, имеющие широкое применение в современной технике. Полярными являются направления, противоположные концы которых не могут быть совмещены элементами симметрии кристалла. Отсюда сразу ясно, что в кристаллах, обладающих центром инверсии, полярных направлений (и связанных с ними особых физических свойств) быть не может. В кристаллах без центра инверсии не являются полярными инверсионные оси (в том числе перпендикуляры к плоскостям симметрии L_{i2}),а также все направления, перпендикулярные к поворотным осям симметрии четного порядка (и перпендикулярные к L_{i4}, включающей L_2). Все остальные направления в бесцентровых кристаллах полярны.

С полярными единичными направлениями связано такое важное физическое явление, как *пироэлектричество* (греч.*пир* – огонь) – спонтанная электрическая поляризация кристаллов вдоль этих направлений, величина которой меняется с изменением температуры. Особый класс пироэлектриков, наиболее ценный для технических приложений - *сегнетоэлектрики*, в которых направление спонтанной поляризации (т.е. полярное единичное направление) можно изменять приложением внешнего электрического поля.

С любыми полярными направлениями, не обязательно единичными, связано другое важное для техники явление – *пьезоэлектрический эффект* (греч.*пьезо* – давить),т.е. возникновение по этим направлениям электрической поляризации под действием механических напряжений (и обратный эффект – деформации кристалла под действием электрического поля).Подробности см. в разделе … По разным концам полярных направлений могут также различаться скорости роста кристалла и его огранка (см.рис. … 9) .

В таблице 2.3 представлены бесцентровые виды симметрии и указаны полярные и неполярные направления, а также наличие пиро-и пьезоэлектрических свойств. Обращаем внимание, что ацентрические кристаллы аксиального вида симметрии кубической сингонии $3L_44L_36L_2$, несмотря на наличие полярных направлений, пьезоэлектрическим эффектом не обладают.

2.7. Предельные группы симметрии

Симметрия физических свойств кристаллов не может быть ниже его собственной симметрии (принцип Неймана), но очень часто она выше, и описывается во многих случаях так называемыми *предельными группами симметрии*, или группами Кюри. В отличие от кристаллографических точечных групп предельные группы содержат оси симметрии бесконечного порядка L_∞, т.е. направления, при повороте вокруг которых на любой, в том числе и бесконечно малый угол, объект совмещается сам с собой. Кроме того, объект может иметь бесконечное количество некоторых элементов симметрии. Помимо физических свойств кристаллов , предельные группы симметрии описывают также симметрию сред кристаллизации (точнее, симметрию тепловых, диффузионных и гидродинамических полей в среде кристаллизации вокруг растущего кристалла). Как мы увидим дальше (раздел…), симметрия среды кристаллизации влияет на внешнюю симметрию кристалла и может приводить к ее снижению, поэтому предельные группы симметрии оказываются полезными при анализе форм реальных кристаллов.

Предельных групп симметрии всего семь. Пять из них, с одной осью симметрии L_∞ , являются предельными для видов симметрии средней категории, две группы с бесконечным количеством L_∞-предельными для видов симметрии высшей категории. Каждой группе можно сопоставить определенную геометрическую фигуру, имеющую те же элементы симметрии:

1 – L_∞, симметрия вращающегося кругового конуса. Вращение возможно как вправо, так и влево. Является предельной группой примитивных видов симметрии.

2 – $L_\infty \infty m$, симметрия неподвижного кругового конуса. Бесконечное количество продольных плоскостей симметрии возникает в соответствии с теоремой сложения 1б. Предельная группа планальных видов симметрии.

3 – $L_\infty mC$, симметрия вращающегося кругового цилиндра. Вращение возможно как вправо, так и влево. Перпендикулярная оси плоскость симметрии возникает в соответствии с теоремой сложения 3б, так как ось L_∞ - в том числе и четная. Эта группа – предельная для центральных видов симметрии.

4 –$L_\infty \infty L_2$, симметрия скрученного цилиндра (верхняя и нижняя грани цилиндра закручены в противоположные стороны). Бесконечное количество осей симметрии L_2,перпендикулярных L_∞ ,возникает в соответствии с теоремой сложения 1а. Предельная группа аксиальных видов симметрии.

5 – $L_\infty \infty L_2 \infty mC$, симметрия неподвижного кругового цилиндра. Получается из предыдущей группы добавлением центра инверсии, порождающего в соответствии с теоремой сложения 3б бесконечное количество плоскостей симметрии, перпендикулярных каждой L_2, плюс выделенную плоскость симметрии, перпендикулярную L_∞. Группа, предельная для аксиально-центральных видов симметрии.

6 - ∞L_∞ , симметрия шара, каждый радиус которого закручен в одну и ту же сторону (либо вправо, либо влево). Предельная группа для аксиального вида симметрии высшей категории.

7 - $\infty L_\infty \infty mC$ симметрия обычного шара. Получается из предыдущей группы добавлением центра инверсии, порождающего в соответствии с теоремой сложения 3б бесконечное количество плоскостей симметрии, перпендикулярных каждой из осей L_∞. Группа, предельная для аксиально-центрального вида симметрии высшей категории.

Предельные группы симметрии и их геометрические образы показаны на рис.2.12.