

# Компьютерный дизайн новых материалов

Артем Р. Оганов (Сколтех и МИСиС, Россия)

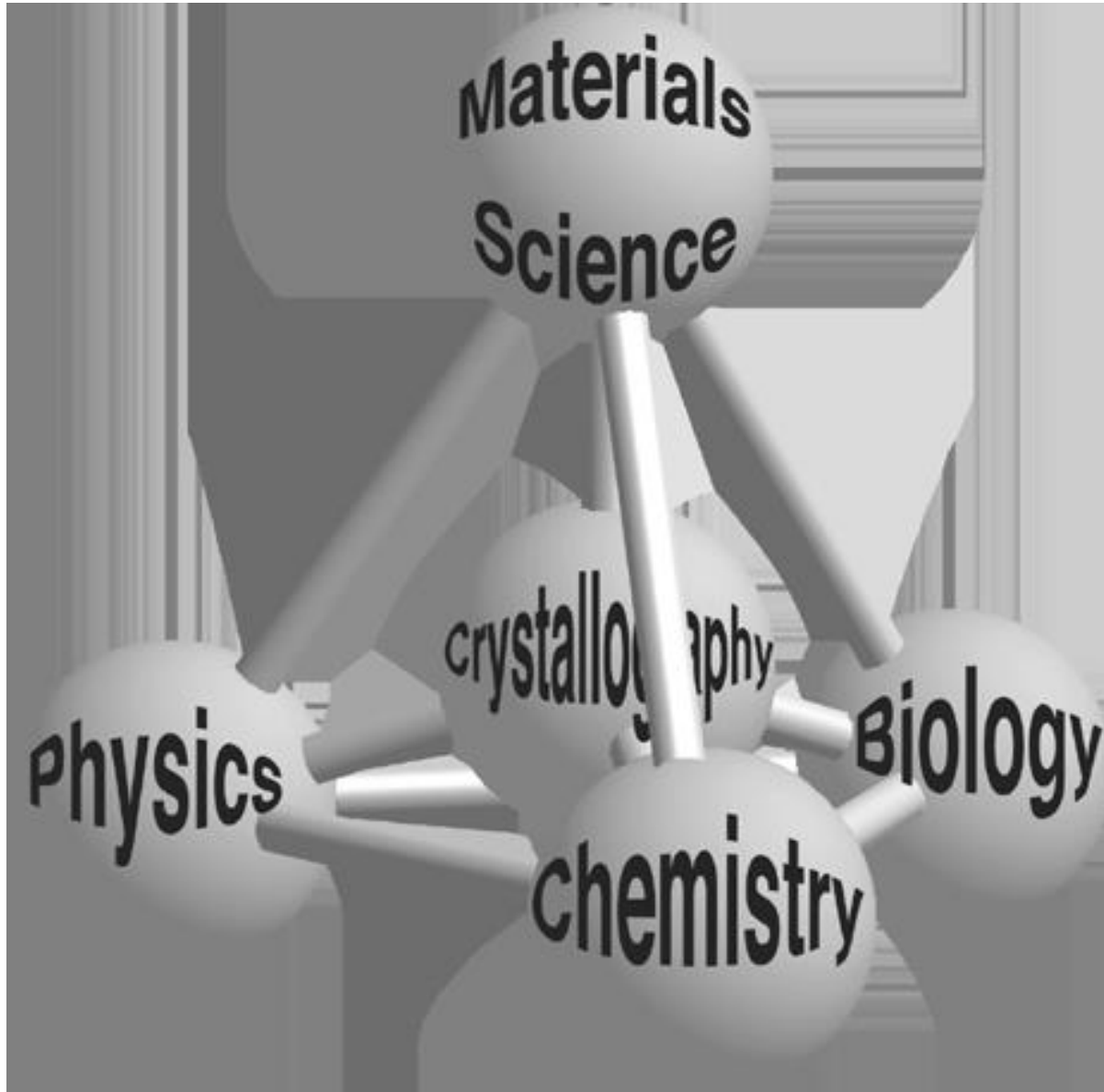
## Лекция 1: Введение в кристаллографию: симметрия

---

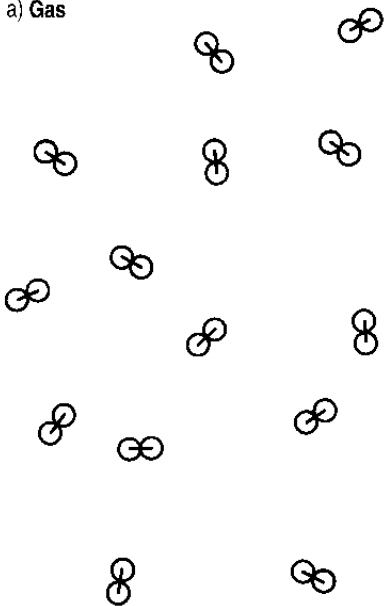
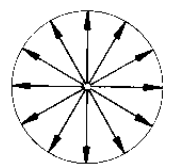
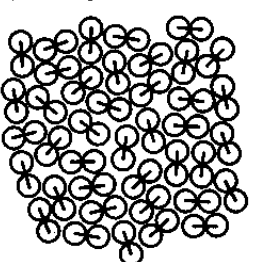
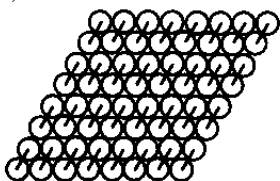
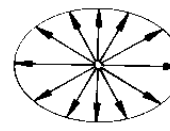
Состояния вещества. Порядок и беспорядок. Симметрия кристаллов и их физических свойств

# Место кристаллографии среди наук

---



# Ближний и дальний порядок

Modellvorstellung der Aggregatzustände	form- beständig	volumen- beständig	Verteilung der Bausteine	Physikalisches Verhalten
<p>a) Gas</p>  <p>Siedepunkt</p>	⊖	⊖	statistisch homogen <sup>1</sup>	 <p>isotrop<sup>2</sup></p>
<p>b) Flüssigkeit</p>  <p>Schmelzpunkt</p>	⊖	⊕		
<p>c) Kristall</p> 	⊕	⊕	periodisch homogen <sup>1</sup>	 <p>anisotrop<sup>3</sup></p>

<sup>1</sup> Ein Stoff ist homogen, wenn er in parallelen Richtungen gleiches Verhalten zeigt  $\rightleftarrows$

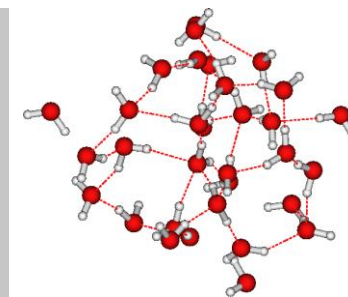
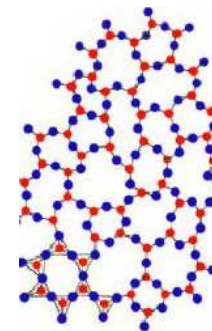
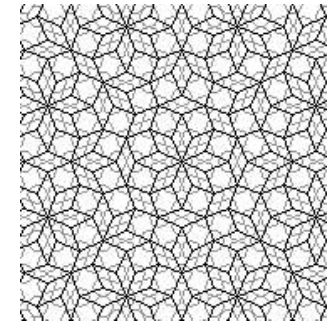
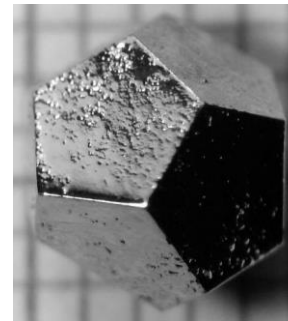
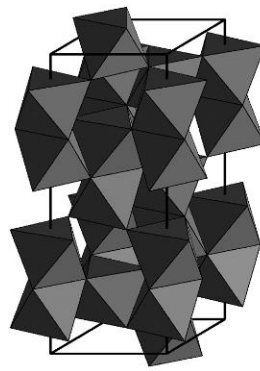
<sup>2</sup> Gleiche physikalische Eigenschaften in allen Richtungen

<sup>3</sup> Verschiedene physikalische Eigenschaften in verschiedenen Richtungen

# Состояния вещества

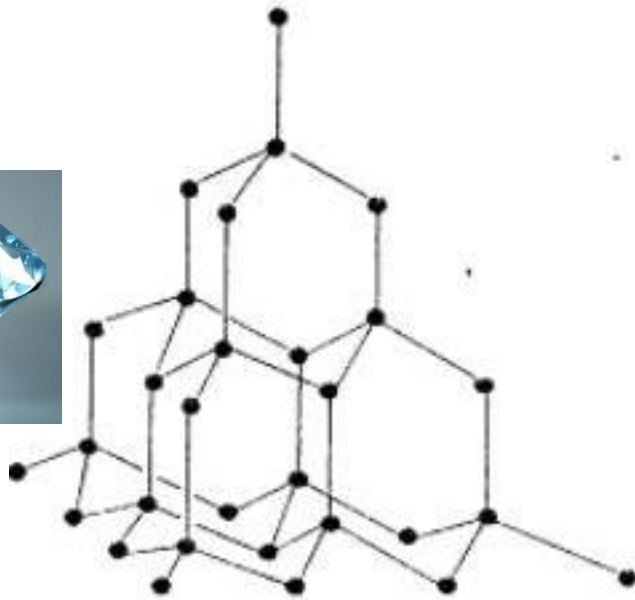
---

- Кристаллическое
- Квазикристаллическое
- Аморфное
- Жидкое
- Газообразное
- (Флюидное)
- («Мягкая материя» – полимеры, жидкие кристаллы)
- Критерии – дальний порядок (C,Q), диффузия (L,G), наличие или отсутствие (G) сильных межатомных взаимодействий

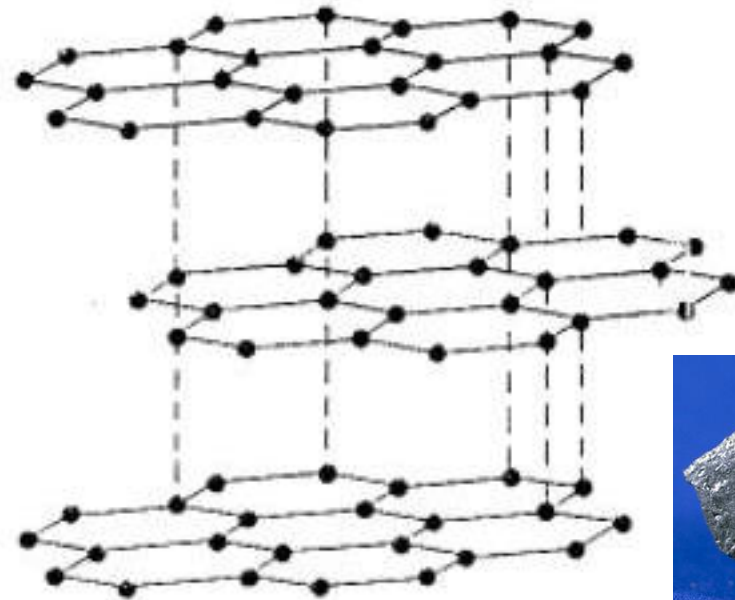


# Свойства вещества определяются его структурой

---



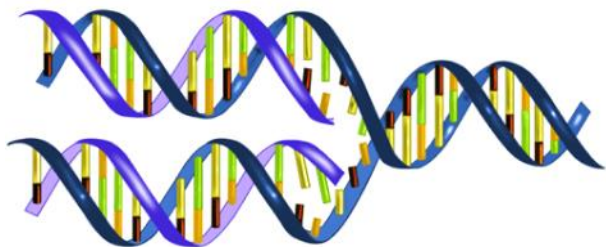
алмаз



графит



Пример: графит и алмаз имеют одинаковый химический состав (С), но противоположные свойства – сверхтвердый алмаз и сверхмягкий графит. Эти свойства объясняются различной структурой.



ДНК и ее репликация

Функции биомолекул определяются их структурой



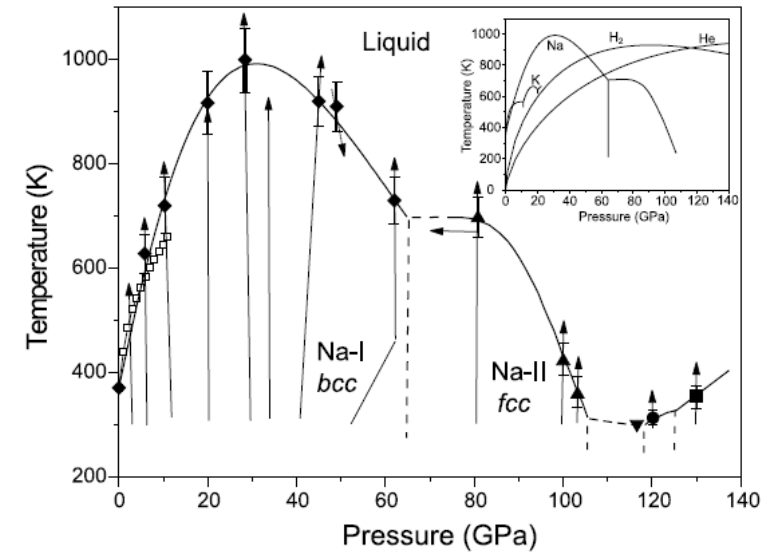
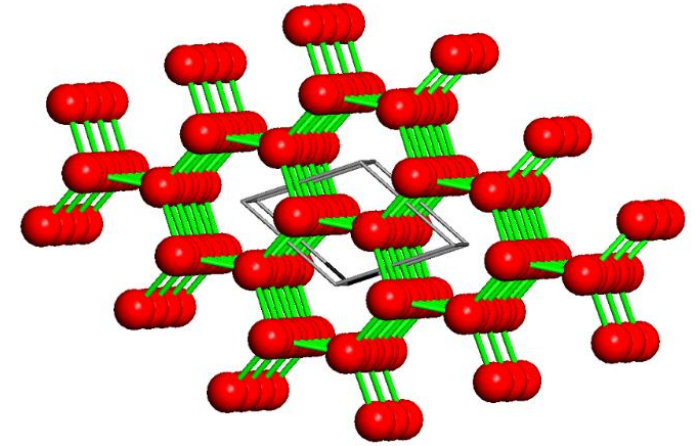
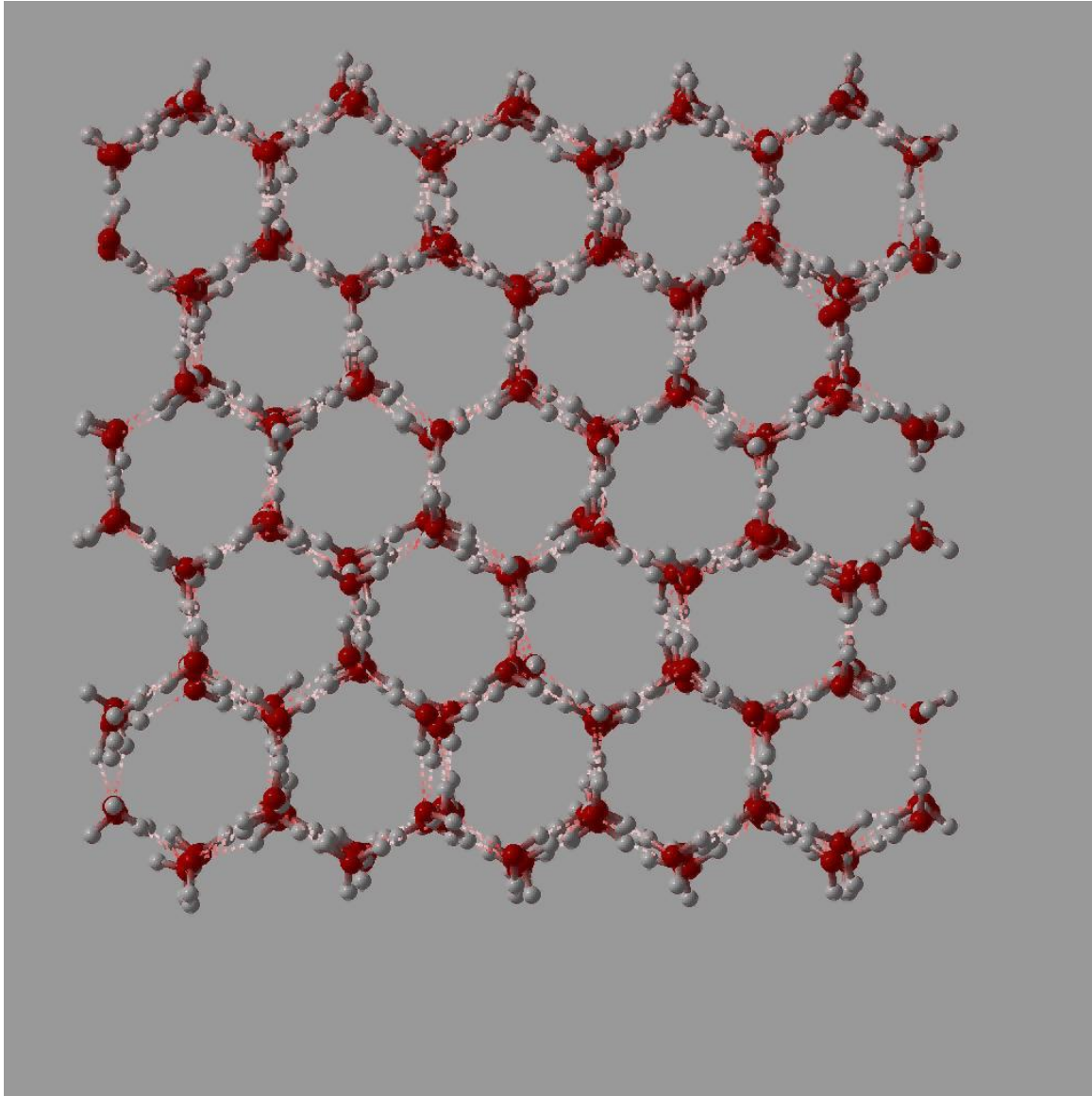
Структура белков

# Порядок и беспорядок

---

- **Порядок** – «предсказуемость»
- **Беспорядок** – «непредсказуемость», существование множества вероятностей
- **$S=k \cdot \ln(W)$**  – энтропия, уравнение Больцмана-Планка ( $k$  – постоянная Больцмана,  $W$  – термодинамическая вероятность)
- **$G=E+PV-TS$**  – свободная энергия Гиббса, неупорядоченные состояния при высоких температурах из-за энтропии
- Беспорядок  $\rightarrow$  низкая тепло- и электропроводность

# Как тает лёд

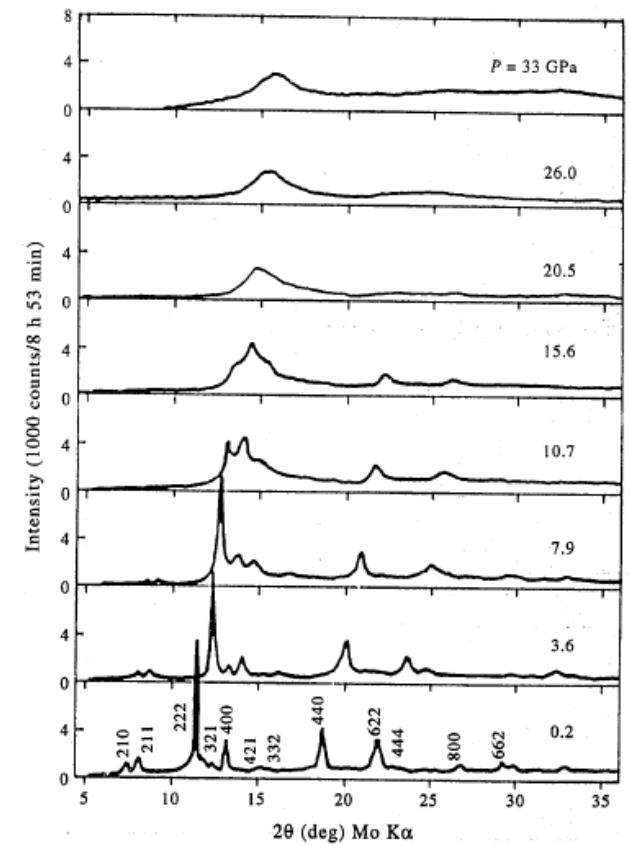


# Стеклообразное состояние

- Жидкости имеют фазы термодинамической стабильности. Стекла всегда **метастабильны**
- Стеклование (быстрое увеличение вязкости) полно загадок
- 2 способа получить стеклообразное состояние: (1) быстрое охлаждение расплава; (2) сдавливание кристаллов при низкой температуре
- Индуцированная давлением аморфизация до сих пор загадочна (например, анизотропия, эффект стекла памяти)

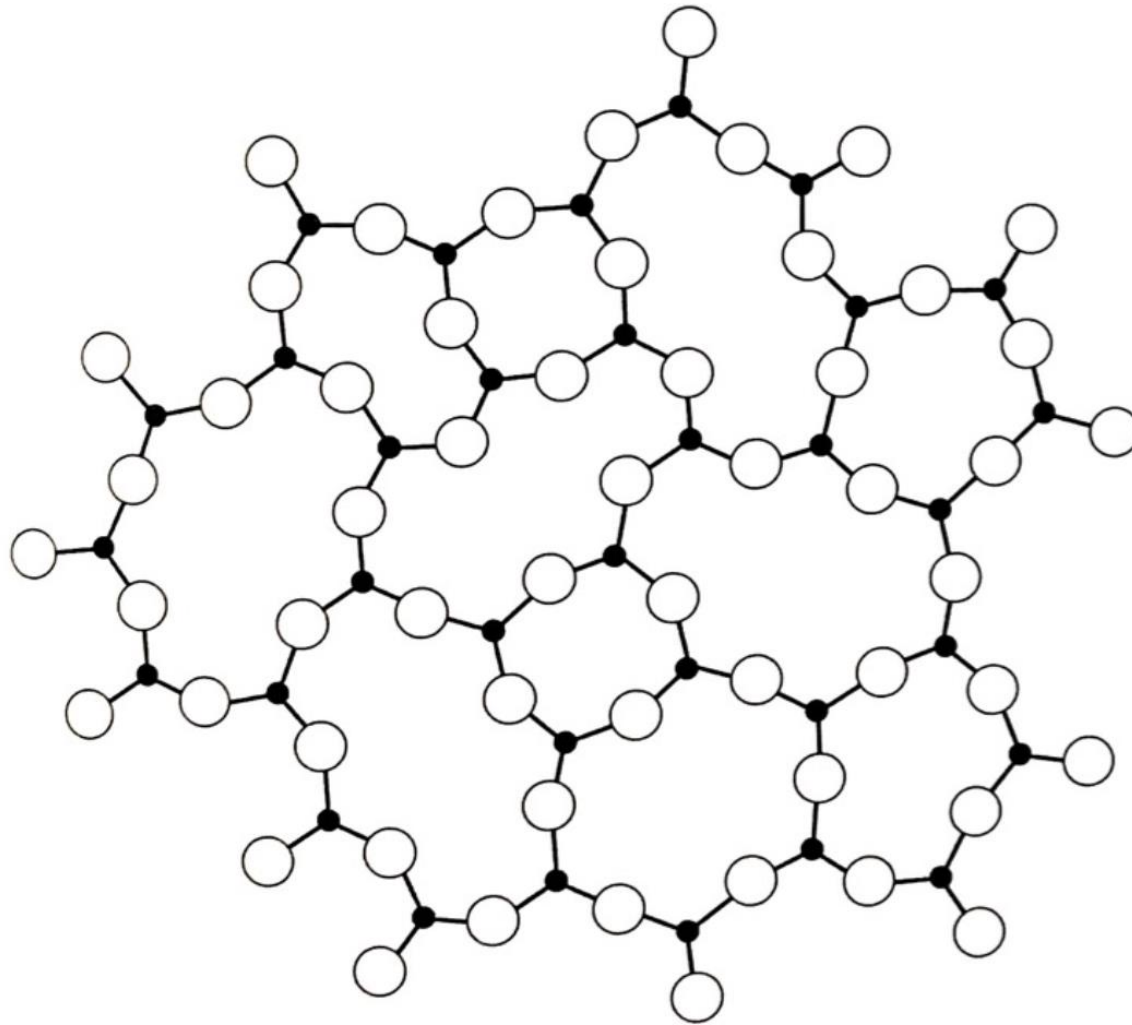


- Резкое охлаждение расплава не всегда легко приводит к получению стекла. Стеклообразующая способность:
  - ковалентные соединения – отлично
  - ионные – от среднего к слабому
  - металлы – очень слабо
- Металлические стекла часто нуждаются в сверхбыстром охлаждении  $10^6$  К/сек (высокая прочность, удельное сопротивление, низкая коррозионная активность, легкое формование при  $T$  выше температуры стеклования  $T_g$  )



1. X-ray diffraction pattern of SnI<sub>2</sub> under increasing pressure showing a single halo after c→a transformation (from Ref. 23).





---

В кварцевом стекле каждый кремний (малые темные круги) связан с четырьмя кислородами (белые круги), и каждый кислород – с двумя кремниями. Тетраэдры  $\text{SiO}_4$  с направленными связями образуют трехмерную сеть, представленную здесь в двух измерениях

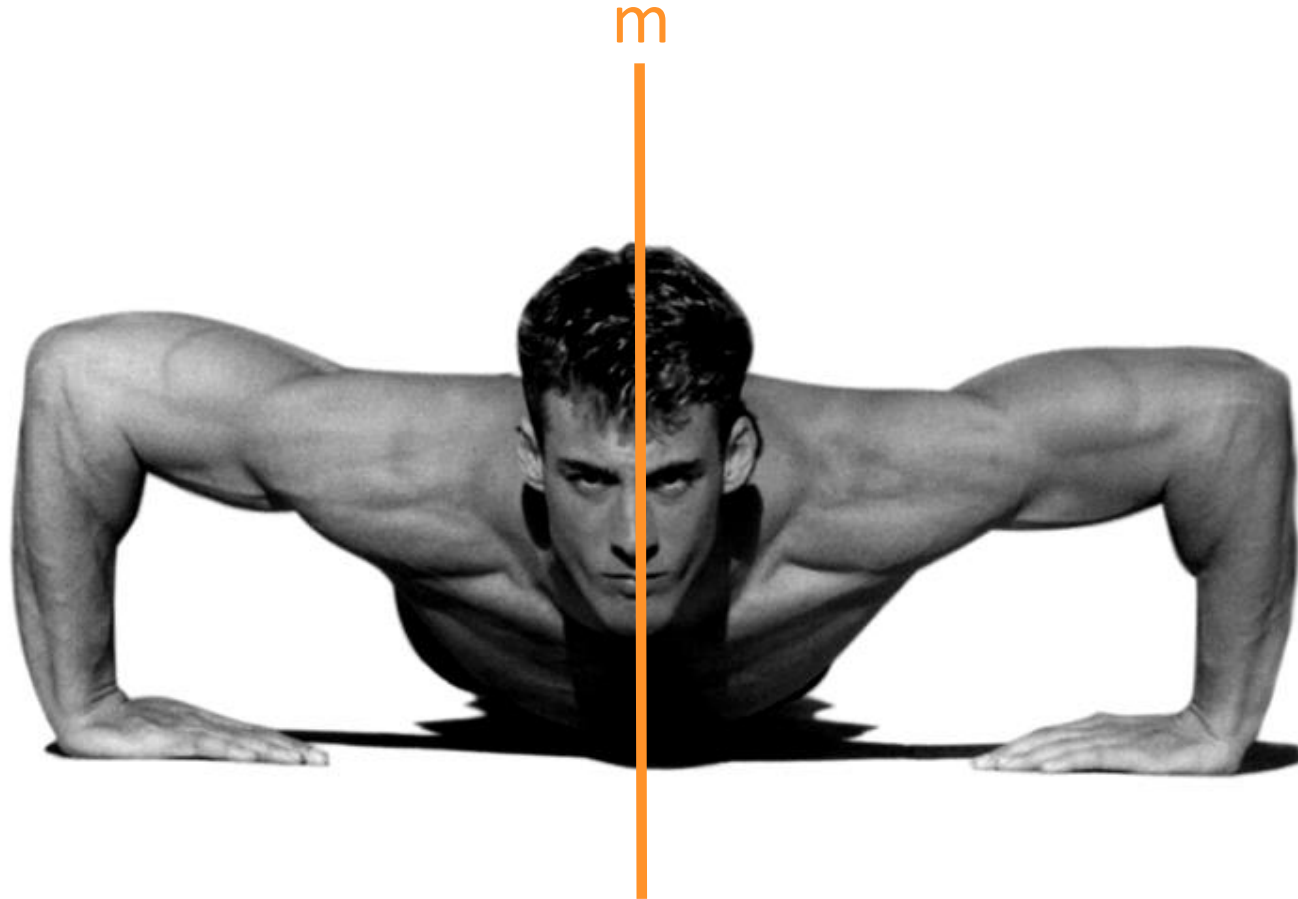
# Симметрия: введение

---

# Что такое симметрия?

---

От греческого  $\sigma\upsilon\mu\mu\epsilon\tau\rho\iota\alpha$  – «соразмерность»



# Что такое симметрия?

---

Инвариантность относительно некоторых преобразований (операции симметрии)

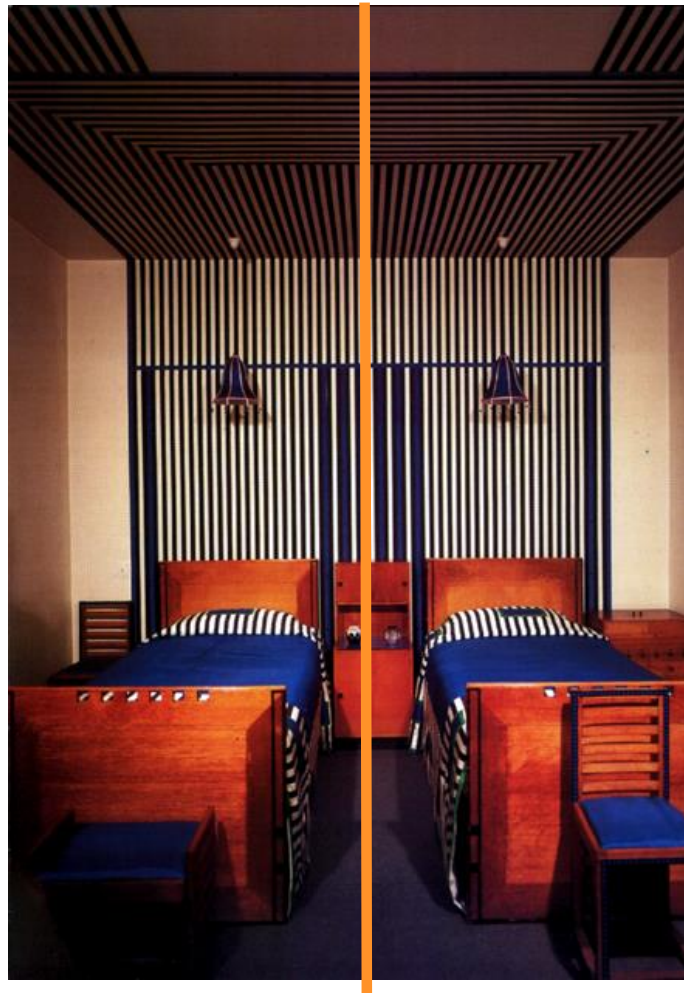


# Что такое симметрия?

---

Зеркальная симметрия (нарушена)

m



# Что такое симметрия?

---

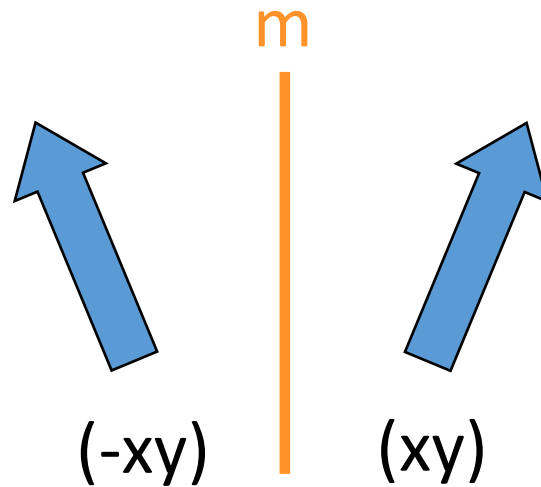
Зеркальная симметрия (нарушена)



# Что такое симметрия?

---

Матричное представление операций симметрии:  
на примере зеркальной симметрии

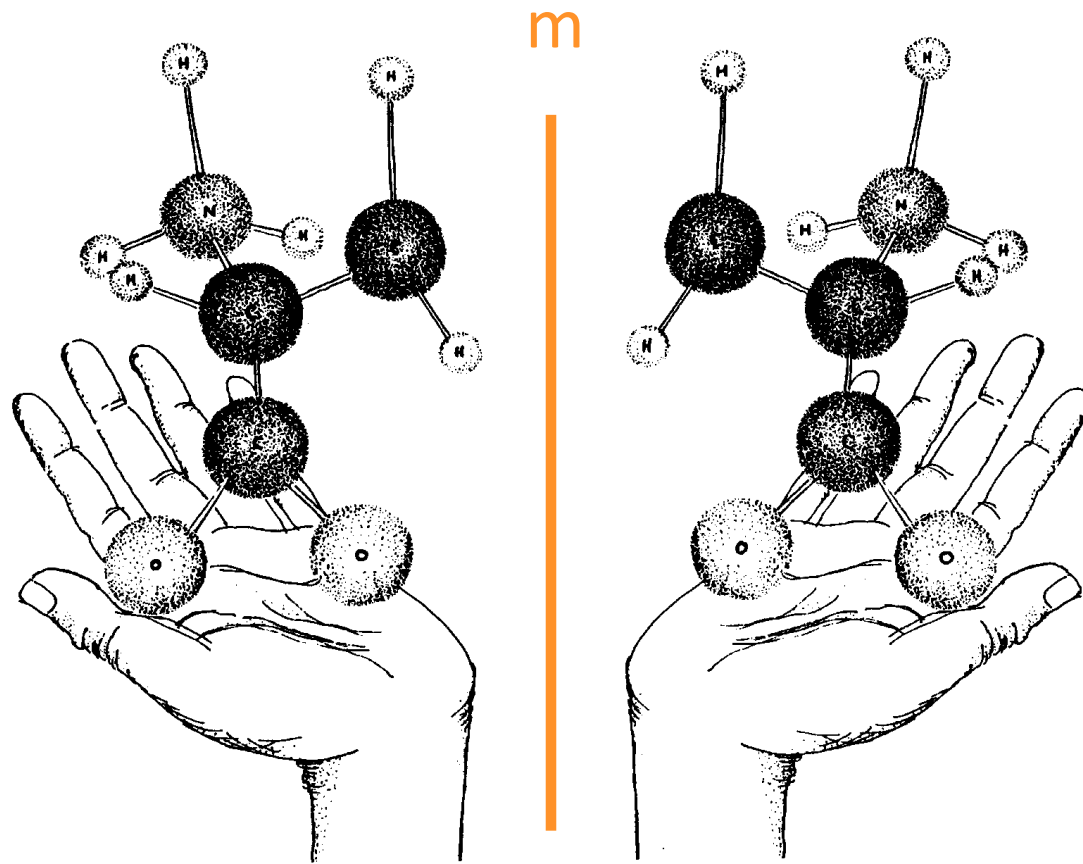


$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ y \end{pmatrix}$$

# Что такое симметрия?

---

Изменение «направленности» (хиральности) после  
зеркального отражения

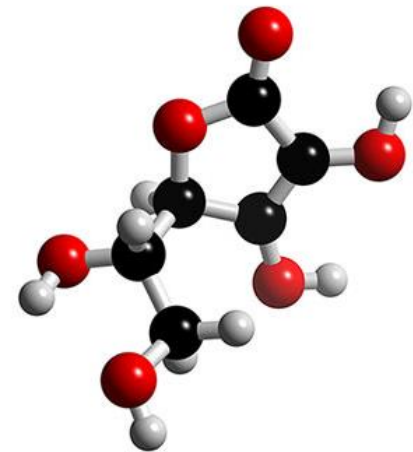




# Многие молекулы хиральны. Левые и правые молекулы имеют идентичные физические и химические свойства, но разное биохимическое поведение

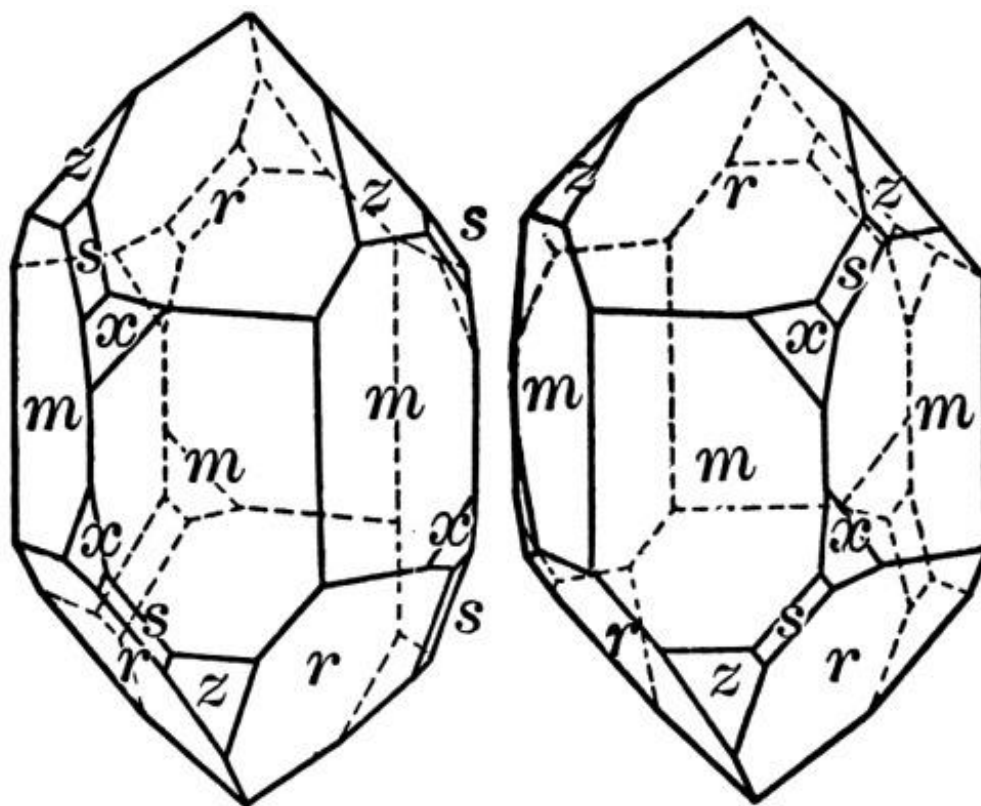
---

- Правосторонняя молекула витамина С ((+)-аскорбиновая кислота) – это витамин, левосторонняя (-)-аскорбиновая кислота не имеет биологической активности
- (+)-глюкоза – питательное вещ-во, (-)-глюкоза – нет
- (-)-адреналин во много раз более активен как гормон, чем (+)-адреналин
- (+)-форма талидомида – безопасный и эффективный медикамент против токсикоза, а (-)-талидомид – активный мутаген (т.е. вызывает генетическую мутацию и приводит к врожденным патологиям, если его принимает беременная женщина) [Roberts, 1989]



Некоторые кристаллы существуют в двух формах – левой и правой. Они зеркальны друг другу

---



Левый и правый кристаллы кварца ( $\text{SiO}_2$ )

Загадка:

почему левых кристаллов больше, чем правых?

Ведь по всем свойствам они одинаковы

# Операции симметрии

---

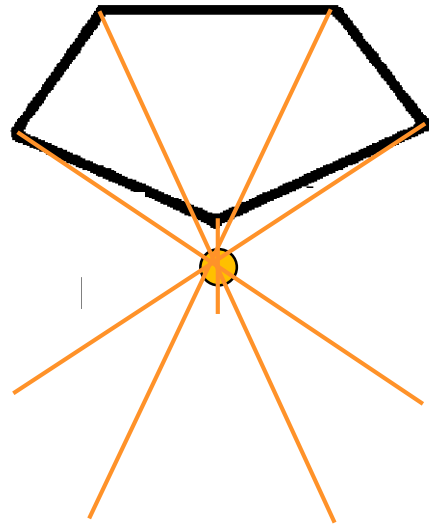
Поворот



# Операции симметрии

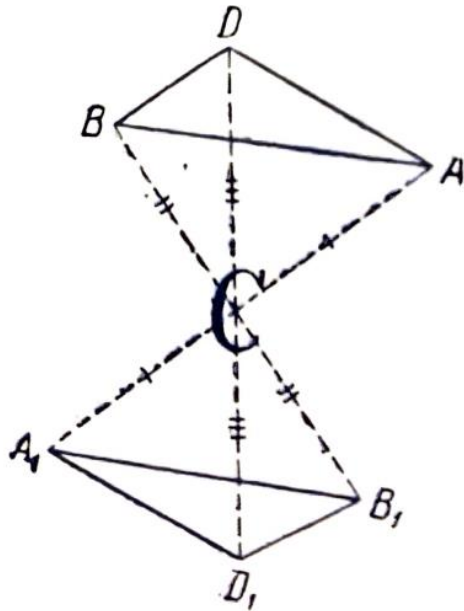
---

Инверсия (относительно точки – центра симметрии)

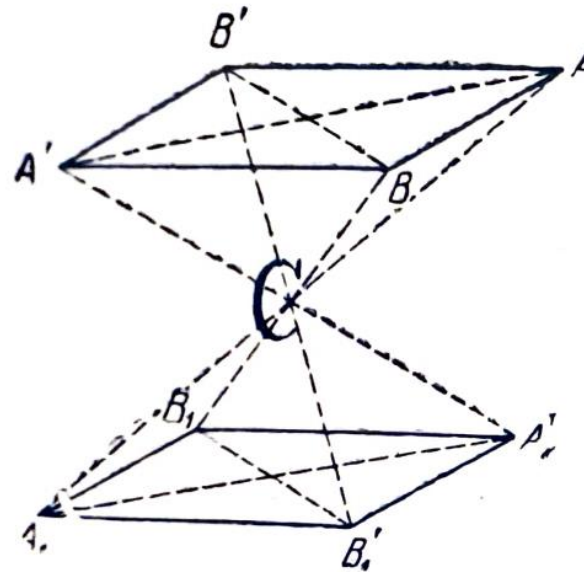


# Иллюстрации операции инверсии

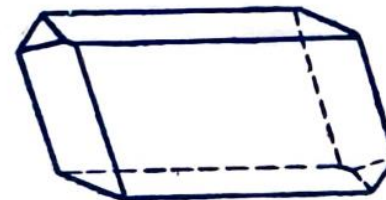
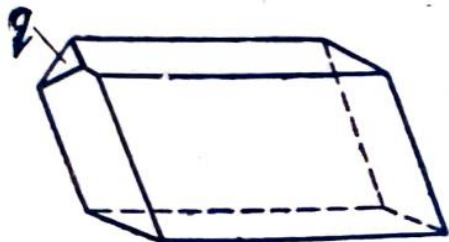
---



Антипараллельность двух треугольников, связанных центром инверсии



Два параллелограмма, связанные центром инверсии, одновременно параллельны и антипараллельны



# Операции симметрии

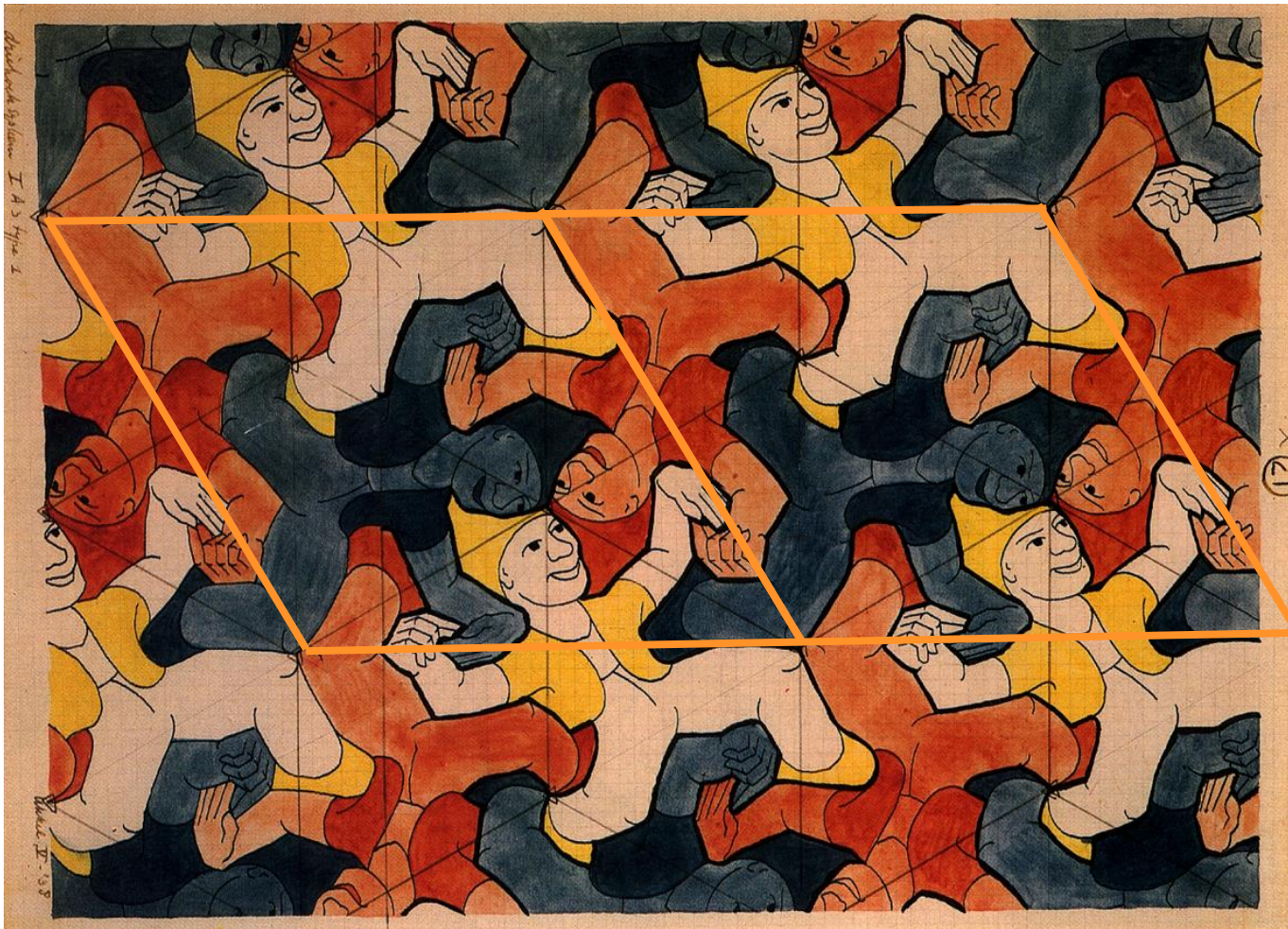
## 2D-трансляция



# Операции симметрии

---

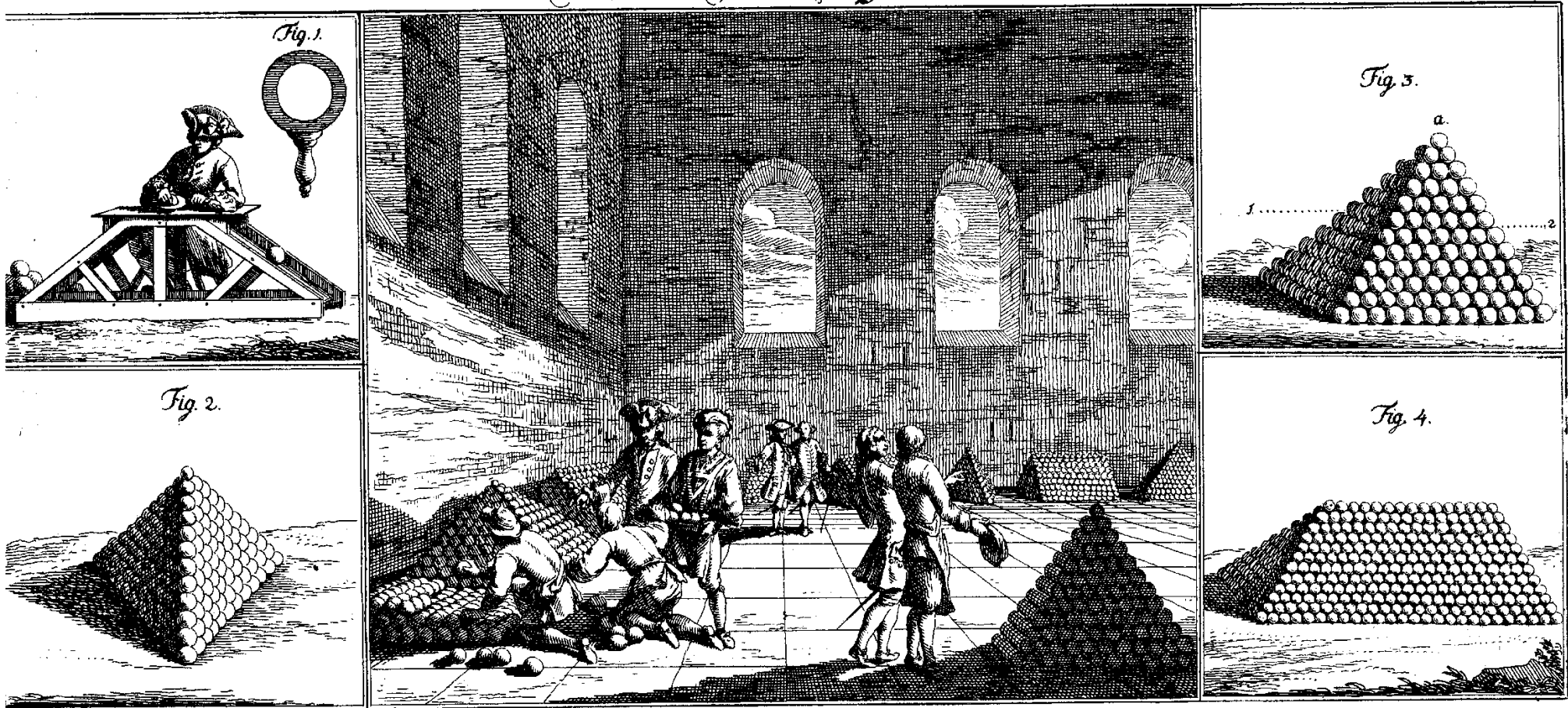
## 2D-трансляция



# Операции симметрии

## 3D-трансляция

### Von den Stück-Kugeln.

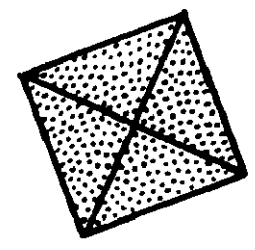
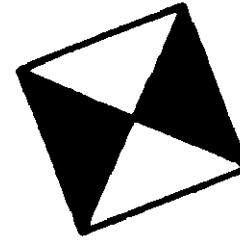
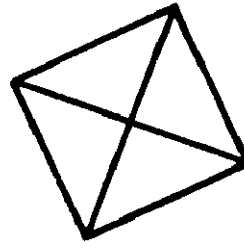
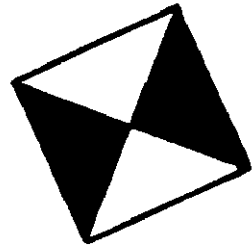
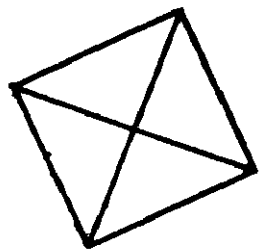
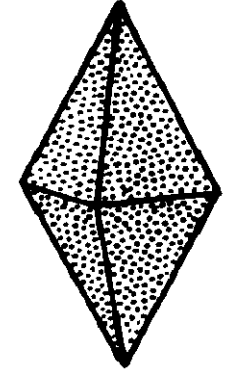
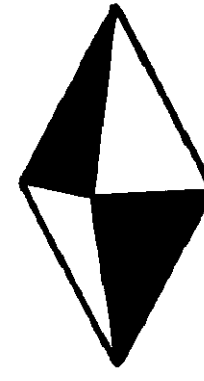
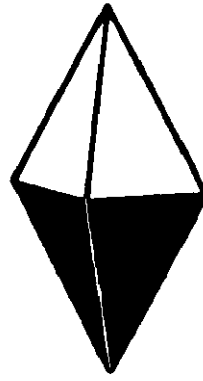
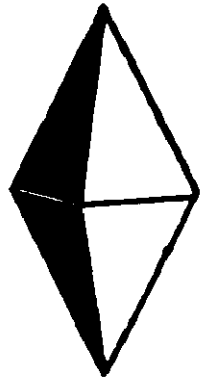
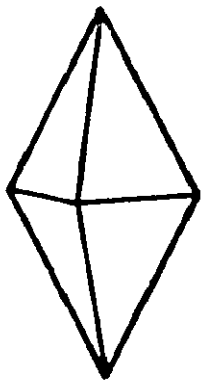




# Операции симметрии

---

Черно-белая симметрия (антисимметрия)  
И её разновидность – цветовая симметрия



$\frac{4}{m}$

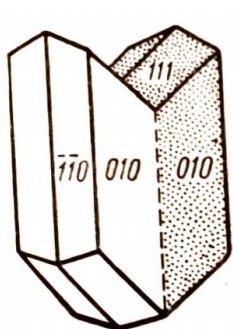
$\frac{4'}{m}$

$\frac{4}{m'}$

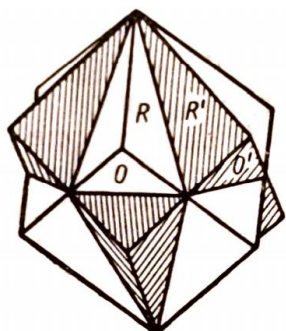
$\frac{4'}{m'}$

$\frac{4}{m} \times 1'$

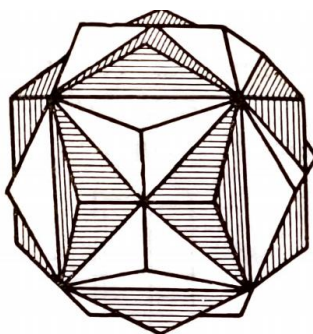
# Двойники могут быть описаны черно-белыми группами симметрии. Сложные двойники – группами цветной симметрии



а



б



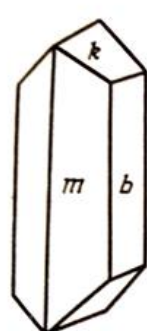
в

Двухцветные модели двойников:

а – двойник срастания гипса по (100)

б – двойник прорастания двух ромбоэдров гематита по (0001)

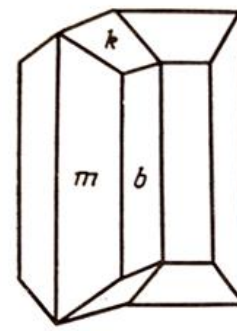
в – двойник прорастания двух пентагон-додекаэдров пирита по (110)



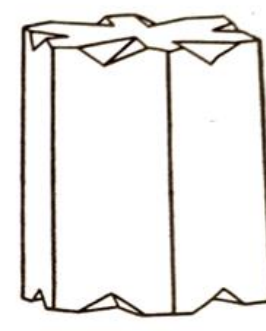
а



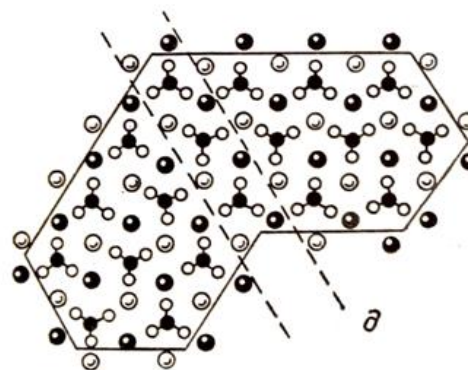
б



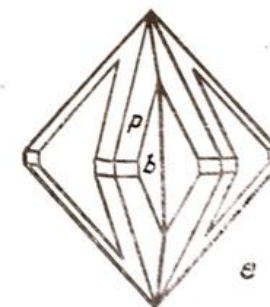
в



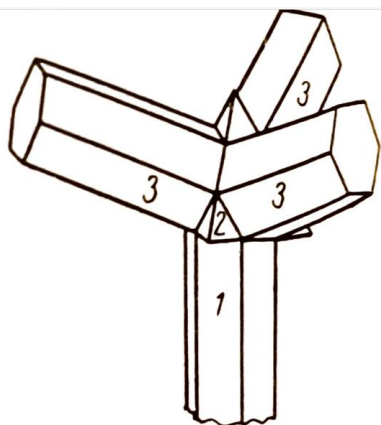
г



д

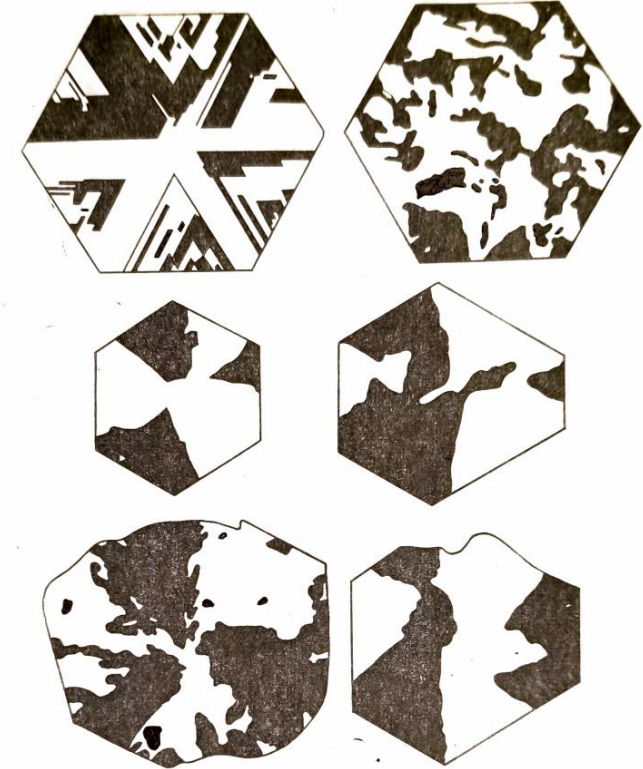
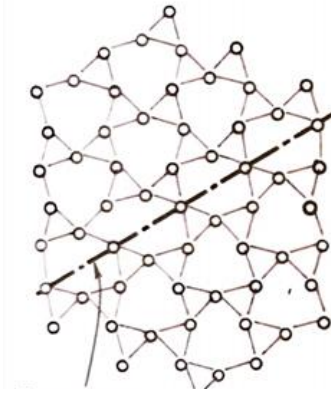
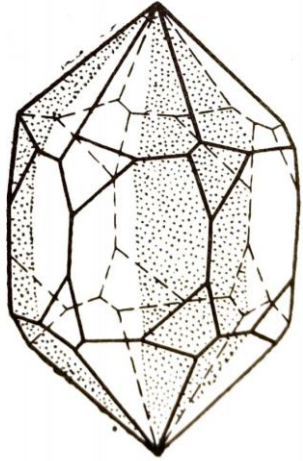


е



Сложный двойник в вюрците ZnS

# Двойникование требует когерентной атомной структуры на границе двойникования. Часто встречается в полиморфных веществах



Дофинейский двойник кварца с двухцветной обобщённой симметрией  $L_6'3L_23L_2'$

Плоскость срастания

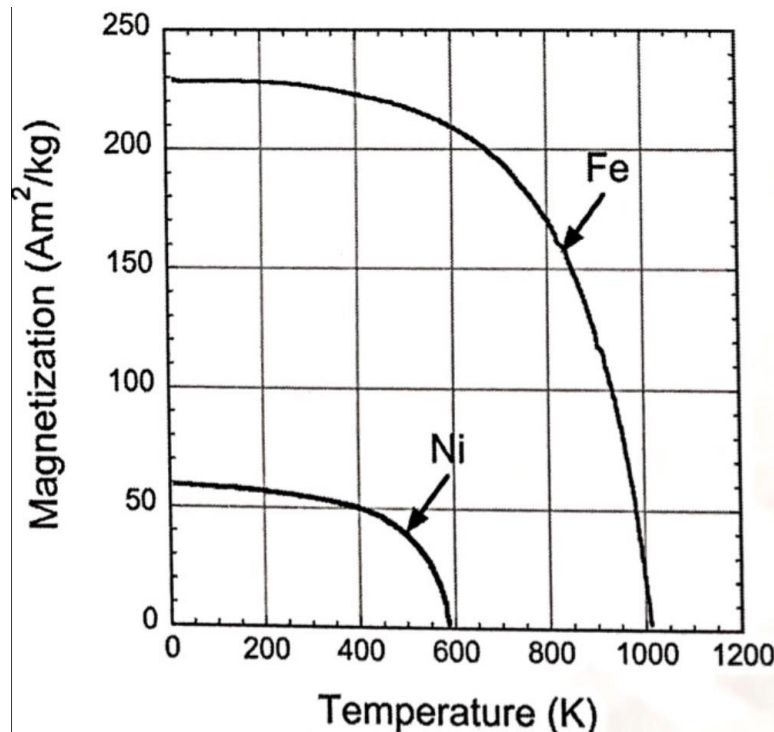
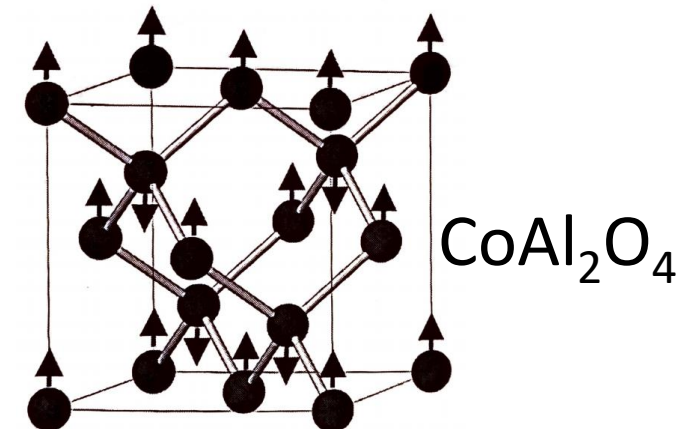
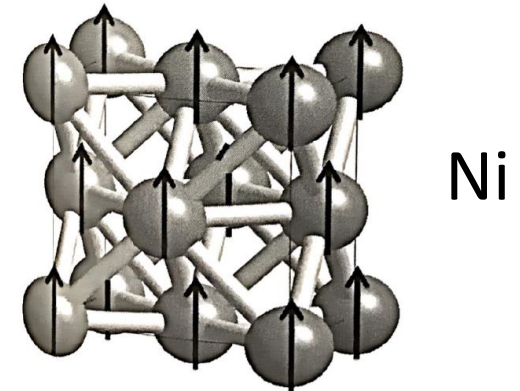
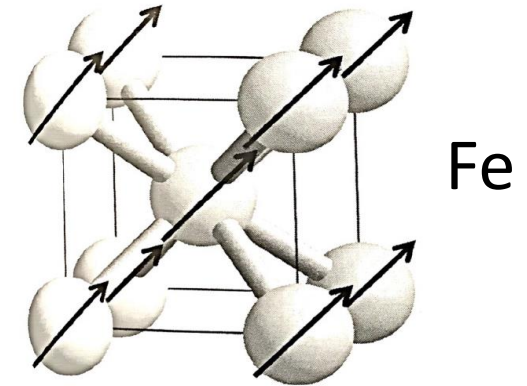


Схемы нарастания отдельных представителей бразильских (сверху слева) и дофинейских (все остальные) двойников кварца, определенные травлением базального слоя

# Чёрно-белая симметрия описывает двойники и магнитные материалы

## Магнитная структура и свойства

- Магнитная структура может быть очень сложной
- Магнитные симметрии описываются сложной группой теоретического аппарата
- Магнетизм подавляется давлением
- При высоких температурах — магнитный беспорядок



# Операции и группы симметрии

---

# Операции точечной группы симметрии

---

## Операция симметрии

## Элемент симметрии

Поворот

1, 2, 3, 4, 6

Поворотная ось

Инверсия

$\bar{1}, \bar{2}=m, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$


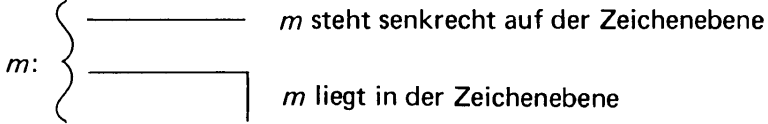






Инверсионная ось

Зеркальное отражение

$m$

Зеркальная плоскость

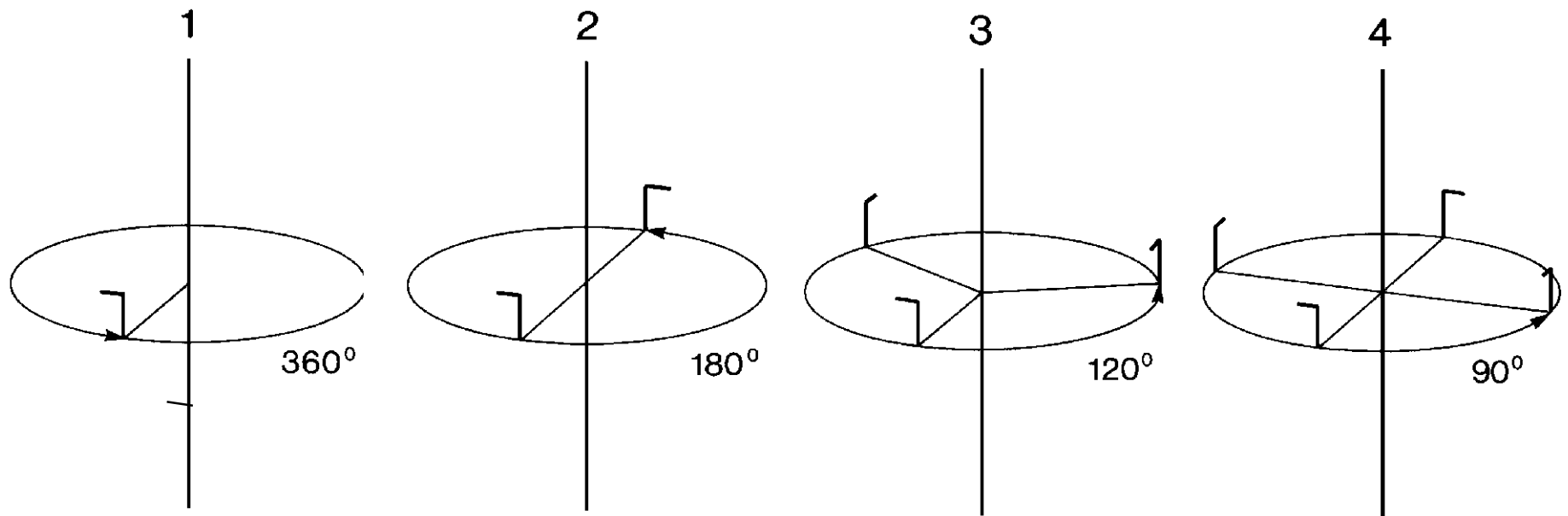
# Элементы точечной группы симметрии

DREHUNGSACHSEN		DREHINVERSIONSACHSEN	
Zähligkeit	Symbol in der Zeichnung	Zähligkeit	Symbol in der Zeichnung
1		$\bar{1}$ = Symmetriezentrum	o
2		$\bar{2} (\equiv m)$	$m$ : 
3		$\bar{3} (\equiv 3+\bar{1})$	
4		$\bar{4}$	
6		$\bar{6} (\equiv \frac{3}{m})$	

# Операции точечной группы симметрии

---

## Повороты

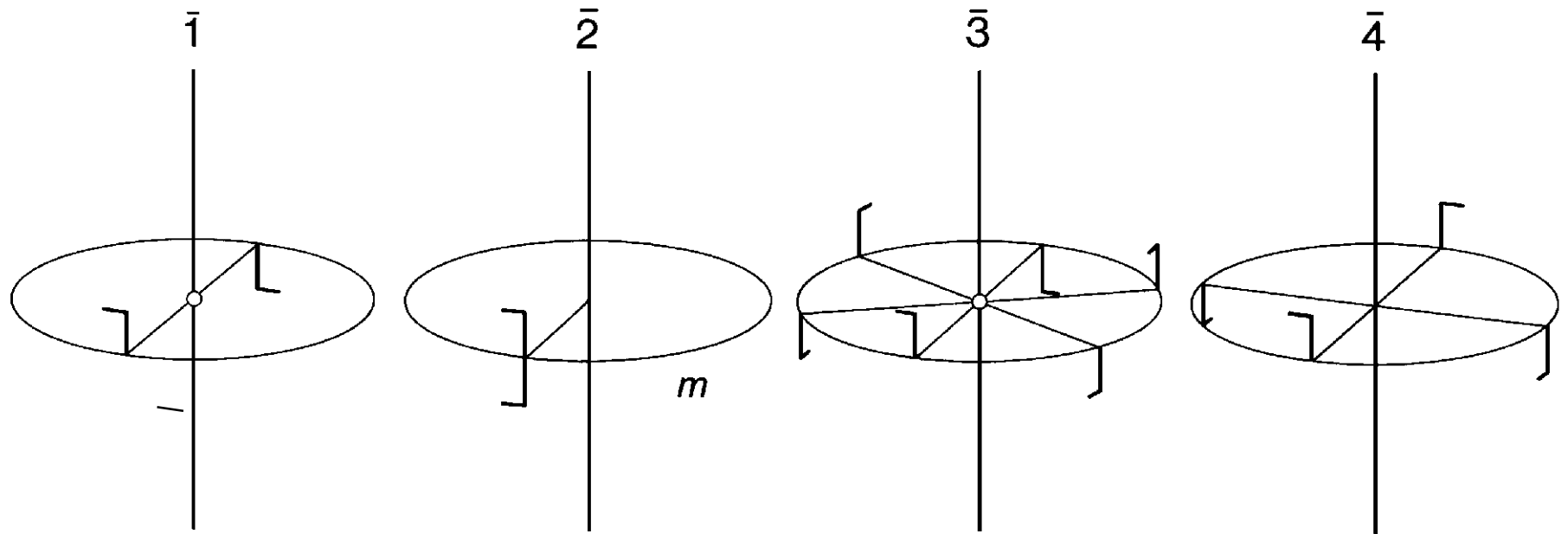




# Операции точечной группы симметрии

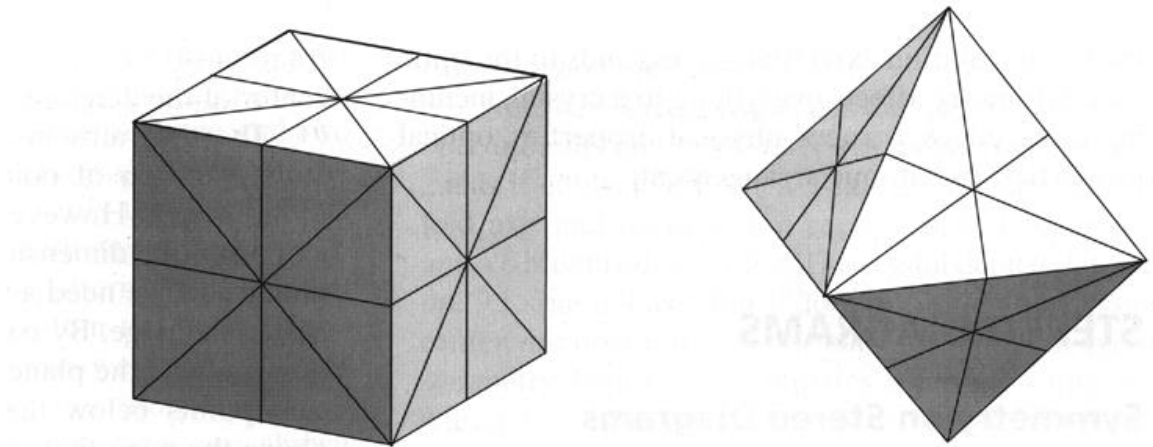
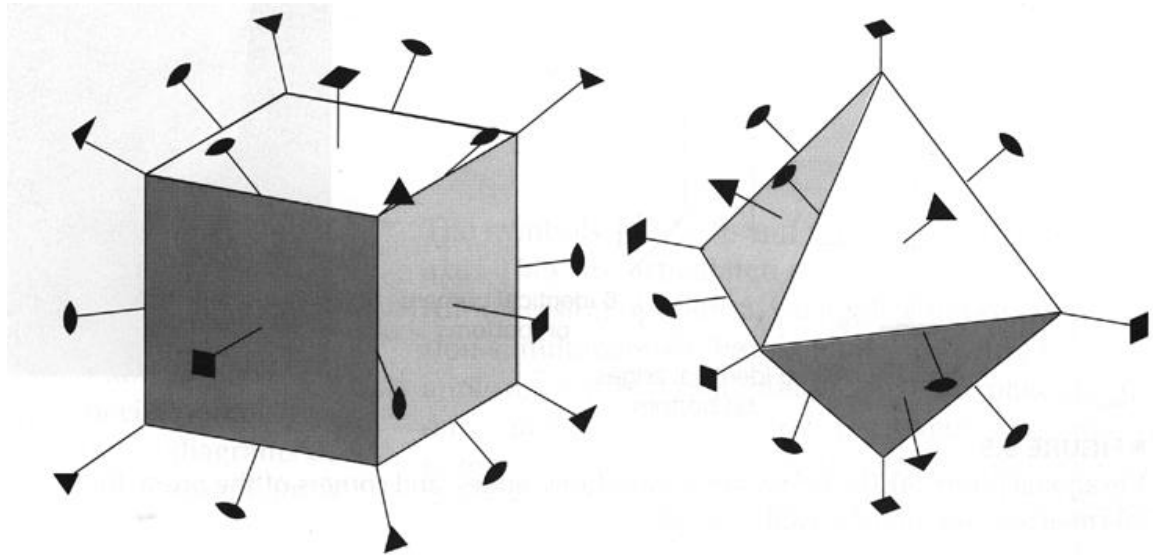
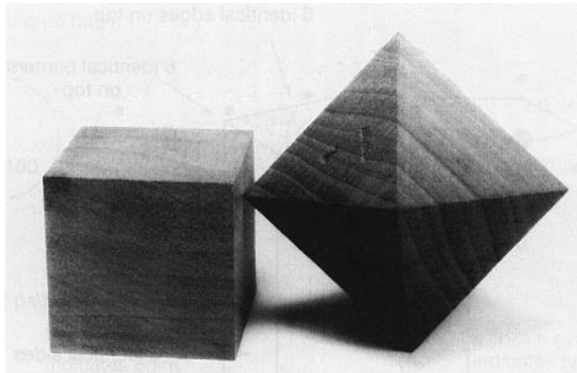
---

## Инверсия



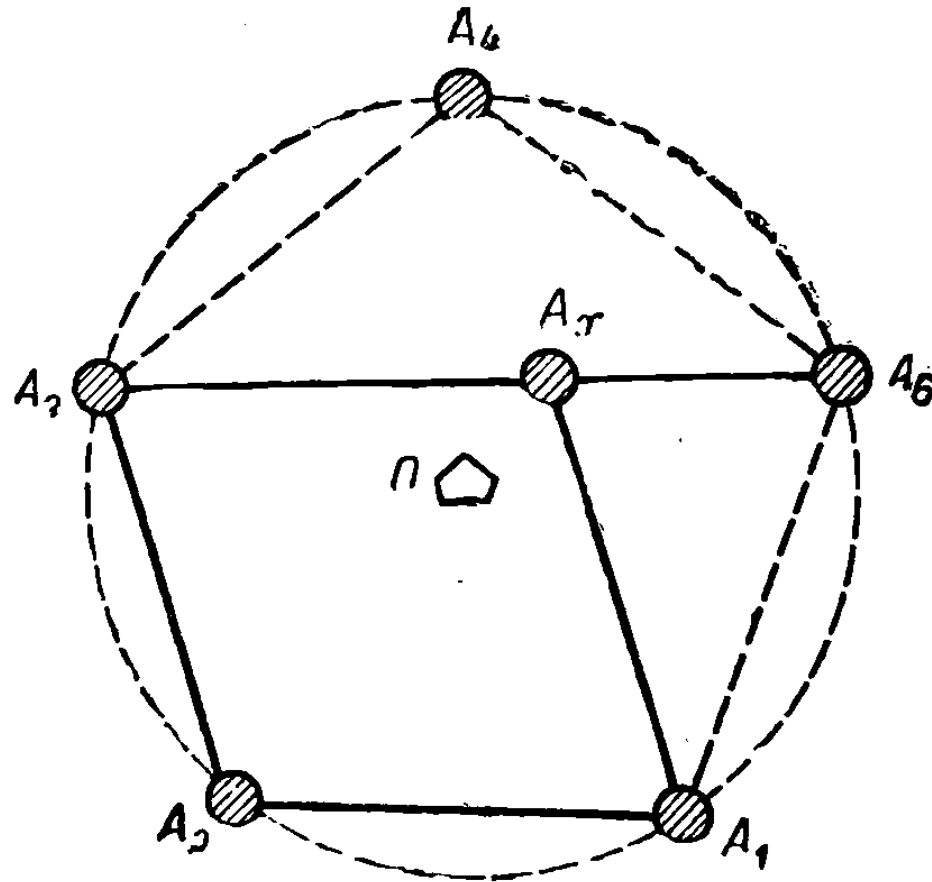
# Точечные группы

Высшая кубическая симметрия: group  $4/m\bar{3}2/m = m\bar{3}m$



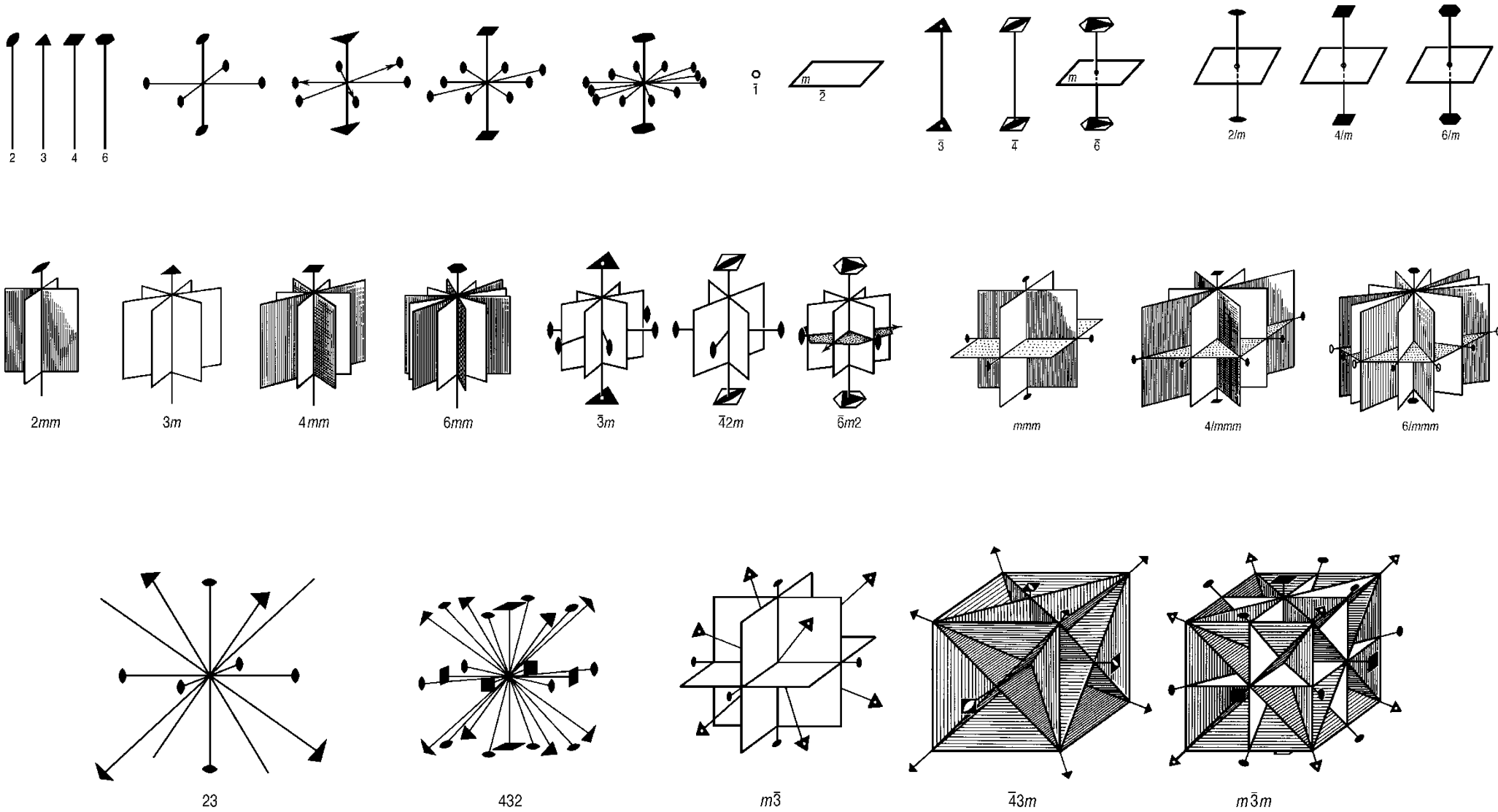
Периодичность кристаллической структуры несовместима с осями 5-кратной симметрии (и >6-кратной). В результате число кристаллографических групп симметрии конечно

---

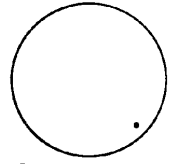
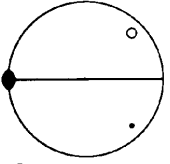
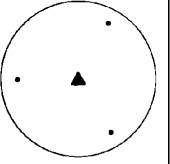
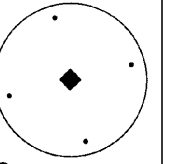
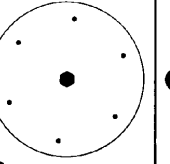
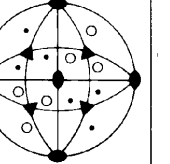
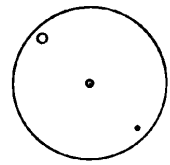
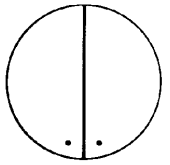
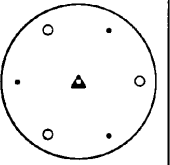
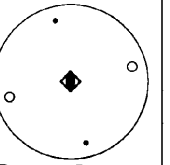
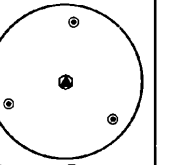
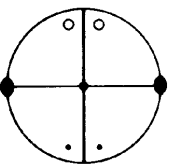
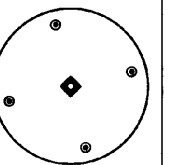
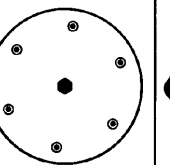
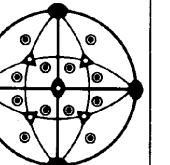
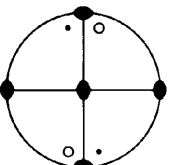
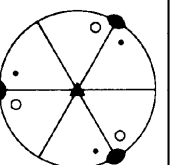
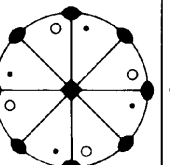
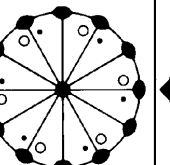
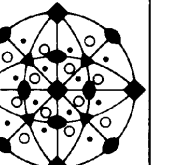
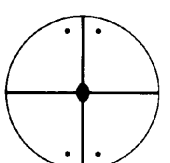
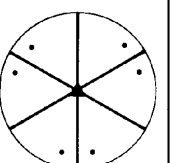
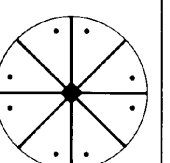
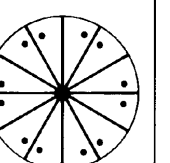
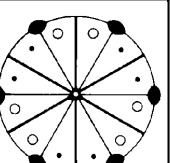
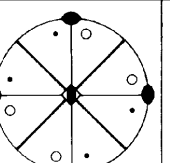
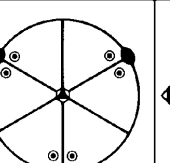
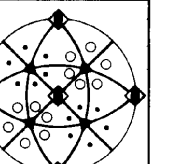
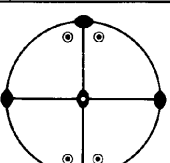
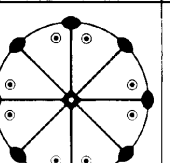
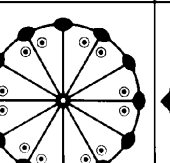
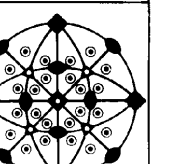


**5-кратные оси симметрии невозможны в кристаллах**

# 32 кристаллографические точечные группы

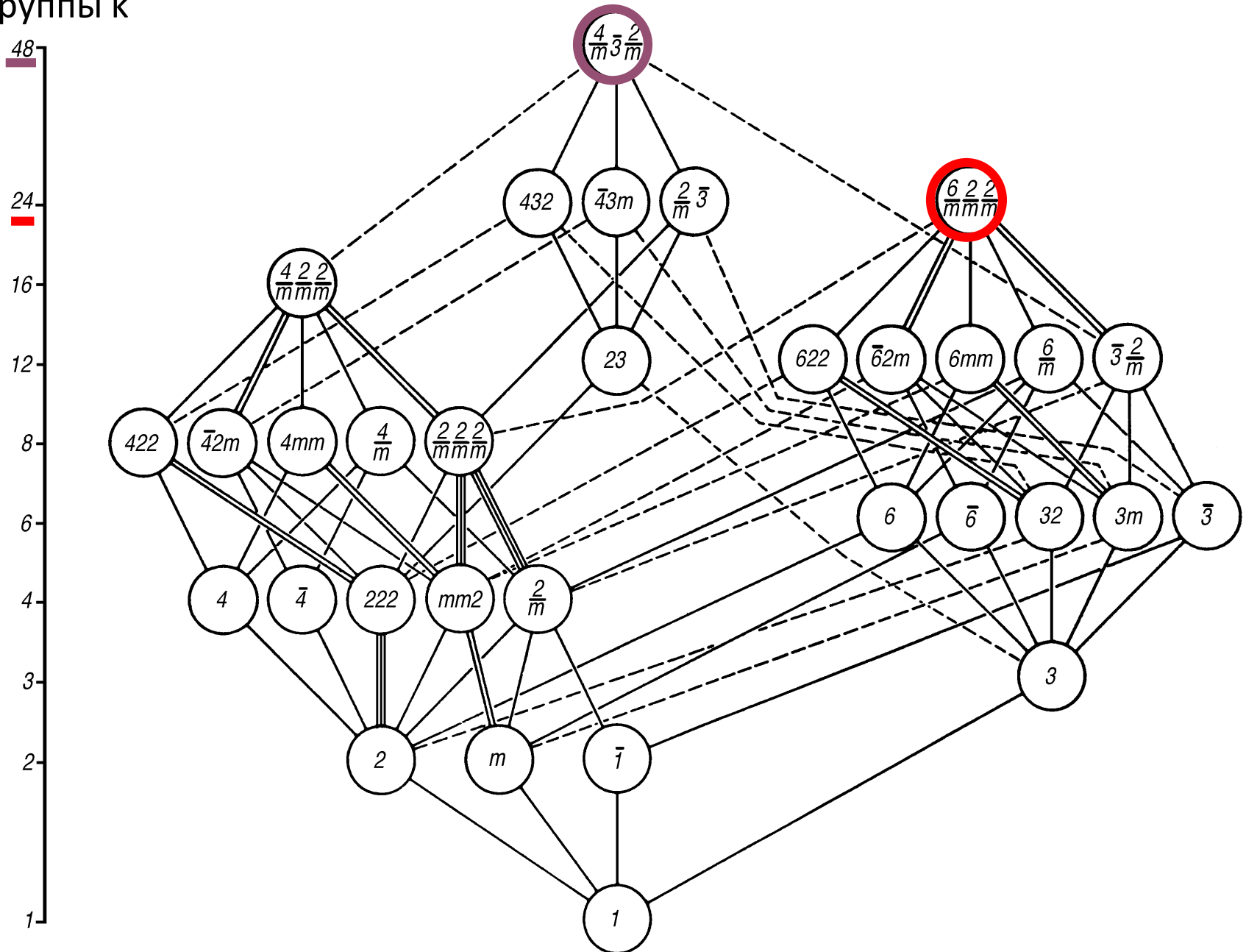


# 32 кристаллографические точечные группы

Triclinic	Monoclinic / Orthorhombic	Trigonal	Tetragonal	Hexagonal	Cubic
 $C_1$ 1	 $C_2$ 2	 $C_3$ 3	 $C_4$ 4	 $C_6$ 6	 $T$ 23
 $C_i$ 1	 $C_s$ $m$	 $C_{3i}$ 3	 $S_4$ 4	 $C_{3h}$ 6	
	 $C_{2h}$ $2/m$		 $C_{4h}$ $4/m$	 $C_{6h}$ $6/m$	 $T_h$ $m\bar{3}$
	 $D_2$ 222	 $D_3$ 321	 $D_4$ 422	 $D_6$ 622	 $O$ 432
	 $C_{2v}$ $mm2$	 $C_{3v}$ $3m1$	 $C_{4v}$ $4mm$	 $C_{6v}$ $6mm$	
		 $D_{3d}$ $3m1$	 $D_{2d}$ $\bar{4}2m$	 $D_{3h}$ $\bar{6}m2$	 $T_d$ $\bar{4}3m$
	 $D_{2h}$ $mmm$		 $D_{4h}$ $4/mmm$	 $D_{6h}$ $6/mmm$	 $O_h$ $m\bar{3}m$

# Соотношения группа-подгруппа

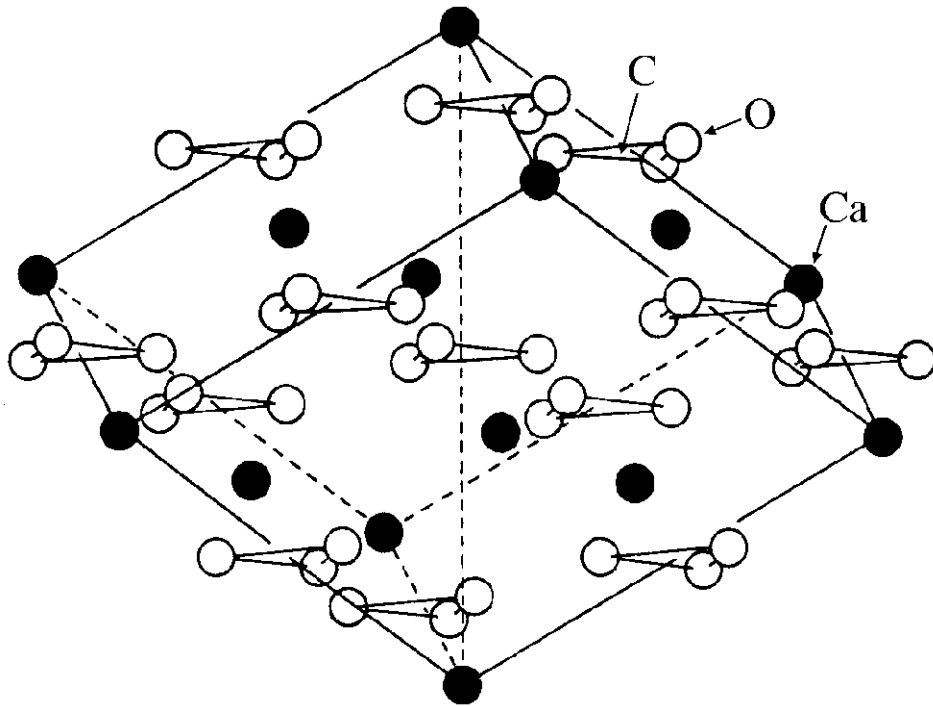
Порядок группы k



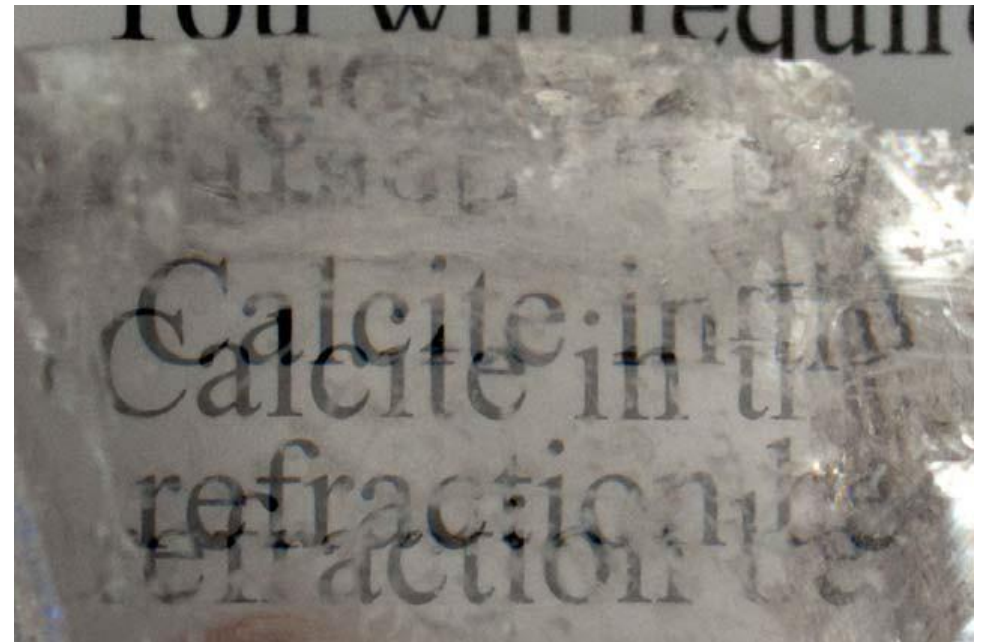
# Симметрия и физические свойства

---

Анизотропная структура → (1) Анизотропное тепловое расширение  
(2) Двулучепреломление



Кристаллическая структура  
кальцита  $\text{CaCO}_3$



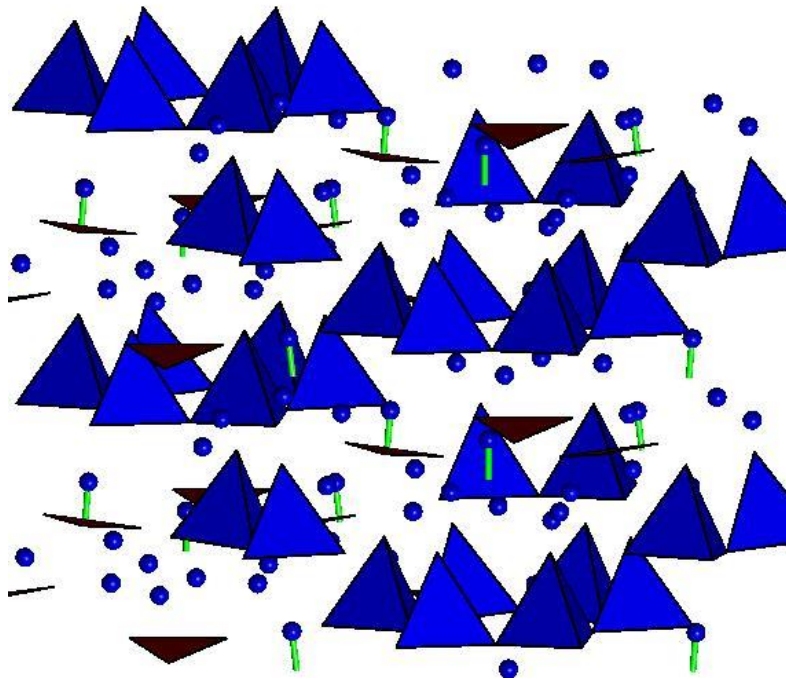
Двулучепреломление  
кальцита  $\text{CaCO}_3$

# Пироэлектричество – возникновение электрической поляризации при нагревании/охлаждении

$$p_i = \Delta P_i / \Delta T$$

где  $p_i$  – пироэлектрический коэффициент,  $P_i$  – поляризация,  $T$  – температура

Пироэлектрики могут обладать только определенными симметриями (например, центр симметрии невозможен) и не могут быть металлами



Структура и внешний вид кристаллов турмалина  $\text{Na}(\text{Li}_{1.5}, \text{Al}_{1.5})\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$  – первого известного пироэлектрика



# Пьезоэлектричество – возникновение электрической поляризации при деформации

$$P_i = d_{ij}X_j$$

где  $P$  – поляризация,  $X$  – тензор напряжений,  $d$  – пьезоэлектрический тензор (3-го ранга)

- Пьезоэлектрики могут обладать только определенными симметриями (например, центр симметрии невозможен) и не могут быть металлами
- Существуют прямой и обратный пьезоэлектрические эффекты
- Часы, сенсоры, микрофоны, пьезоэлектрические зажигалки и т.д.
- Эффект открыт в 1880 г. братьями Кюри. В 1917 г. П. Ланжевен создал на его основе ультразвуковой детектор подводных лодок

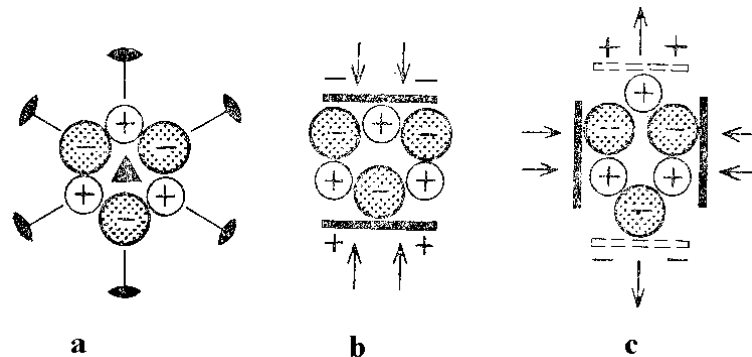
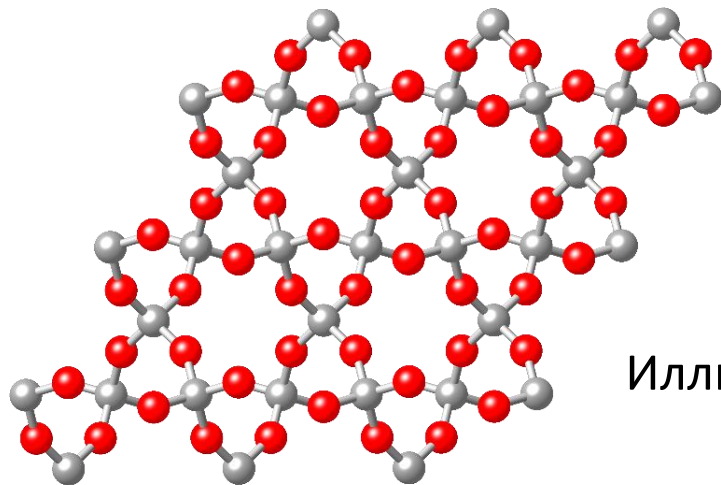


Иллюстрация пьезоэлектрического эффекта в кварце  $\text{SiO}_2$

# Симметрия физических свойств кристаллов

---

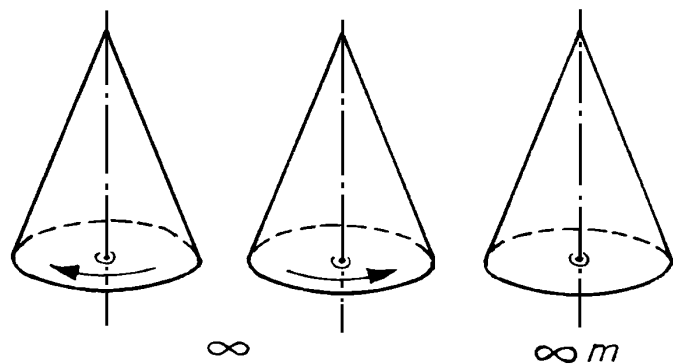
## Принцип Неймана:

Симметрия физического свойства равна или выше симметрии кристаллической структуры:

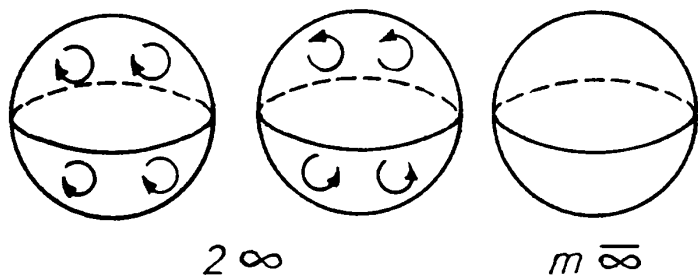
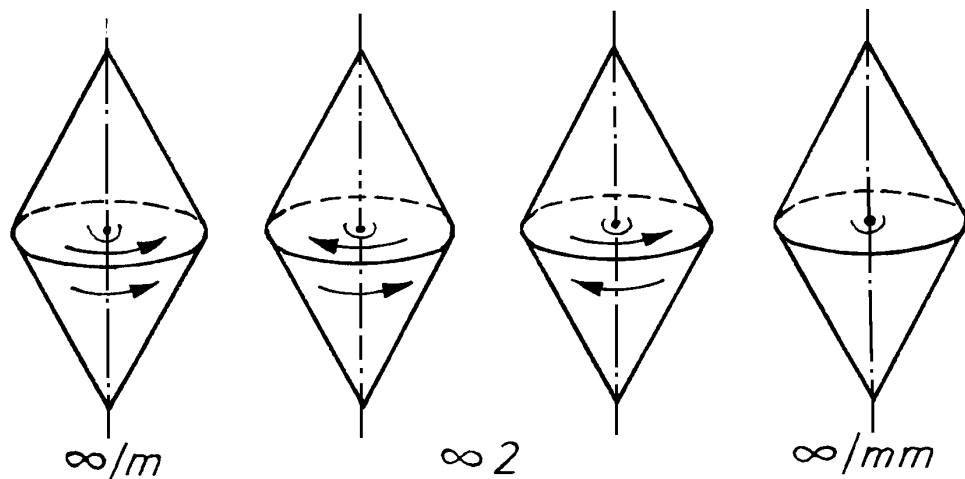
$$G_p \supseteq G_c$$

# Симметрия физических свойств кристаллов

---



Многие свойства описываются  
вращательными группами  
**(7 групп Кюри)**



# Charakteristiken der Kюри-Gruppen

Vollständiges Symbol	Kurzsymbol	Andere gebräuchliche Symbole	Symbol nach SCHÖENFLIES	Inversionszentrum	Enantio-morphie	Optische Aktivität	Piezoelektrizität	Pyroelektrizität	Beispiele
$\infty$	$\infty$		$C_\infty$	-	+	+	+	+	nematischer flüssiger Kristall aus optisch aktiven, polaren Molekülen
$\frac{\infty}{m}$	$\infty/m$	$\overline{\infty}$	$C_{\infty h}$ $S_\infty$ $C_{\infty i}$	+	-	-	-	-	nematischer flüssiger Kristall aus paramagnetischen Molekülen
$\infty 2$	$\infty 2$	$\infty 22$	$D_\infty$	-	+	+	+	-	nematischer flüssiger Kristall aus optisch aktiven Molekülen
$\infty m$	$\infty m$	$\infty mm$	$C_{\infty v}$	-	-	-	+	+	nematischer flüssiger Kristall aus polaren Molekülen
$\frac{\infty}{m} \frac{2}{m}$	$\infty/mmm$	$\overline{\infty} m$ $\frac{2}{\infty m}$ $\infty/mmm$	$D_{\infty h}$	+	-	-	-	-	nematischer flüssiger Kristall
$2 \infty$	$2 \infty$	$\infty \infty$	$K$	-	+	-	-	-	optisch aktive Flüssigkeit
$\frac{2}{m} \overline{\infty}$	$m \overline{\infty}$	$\infty \infty \infty$ $\overline{\infty} \overline{\infty}$ $\infty \infty m$ $\frac{\infty}{m} \frac{\infty}{m} \frac{\infty}{m}$	$K_h$	+	-	-	-	-	isotrope Flüssigkeit

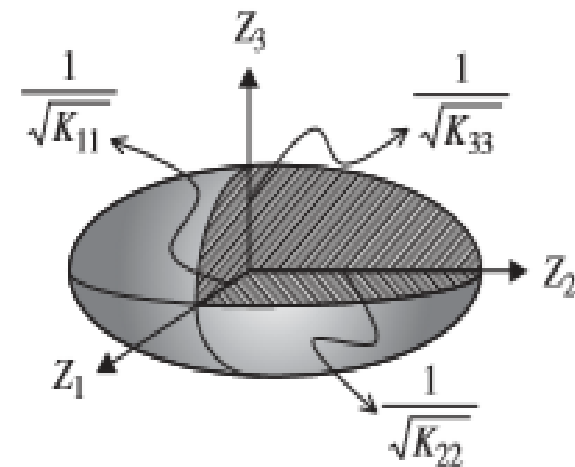
Vollständiges Symbol und Kurzsymbol entsprechend den *International Tables for Crystallography*;

$\overline{\infty} \equiv \infty/m$  bezeichnet eine Drehinversionsachse der Ordnung  $\infty$

# Физические свойства описываются тензорами

---

- Тензор 0-го ранга = скаляр. Плотность, энергия, ...
- Тензор 1-го ранга = вектор. Поляризация, намагниченность, ...
- Тензоры 2-го ранга. Тепловое расширение, теплопроводность, электропроводность, диэлектрические постоянные, напряжение, деформация, ...
- Тензоры 3-го ранга. Пьезоэлектричество, пьезомагнетизм, ...
- Тензоры 4-го ранга. Упругие постоянные, электрострикция, магнитострикция, ...
- Тензоры 6-го ранга. Нелинейные упругие постоянные



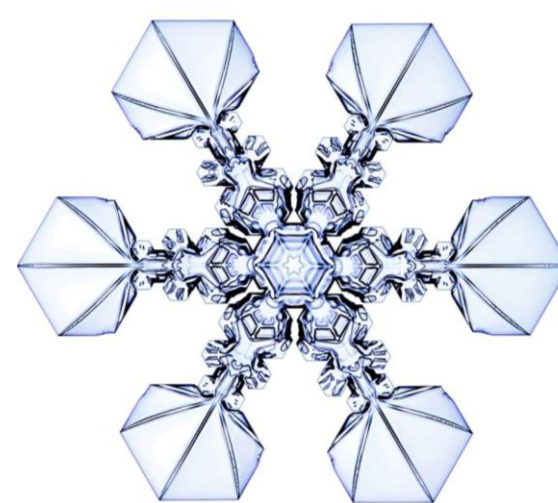
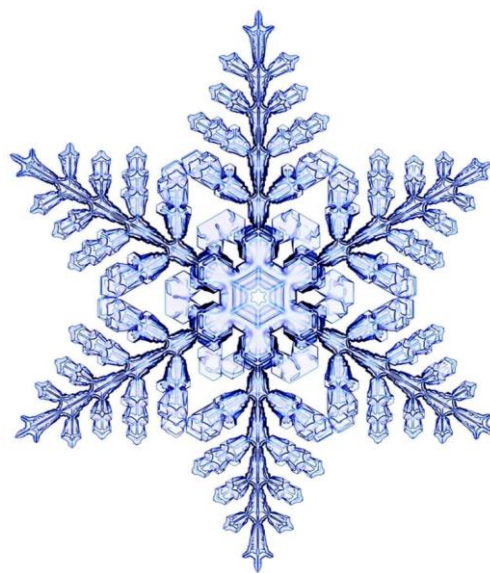
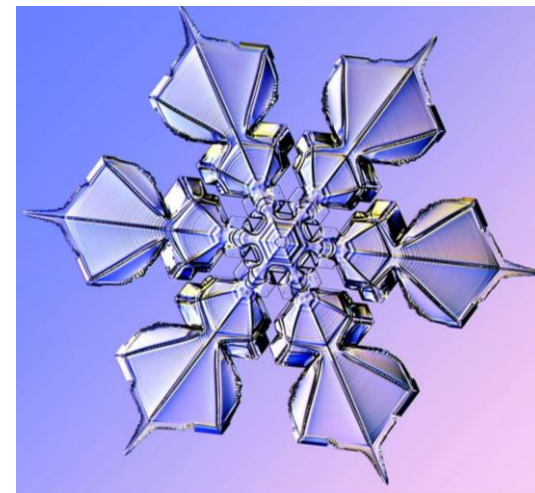
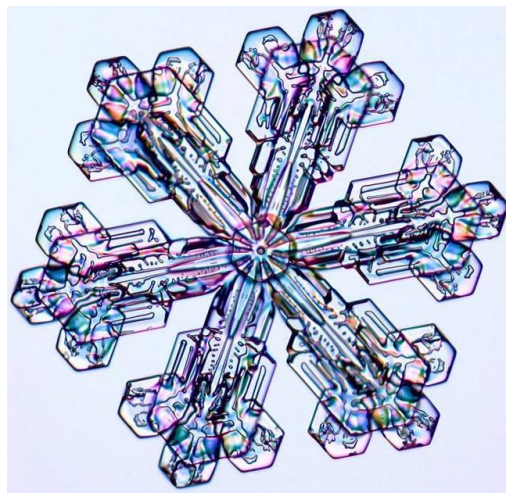
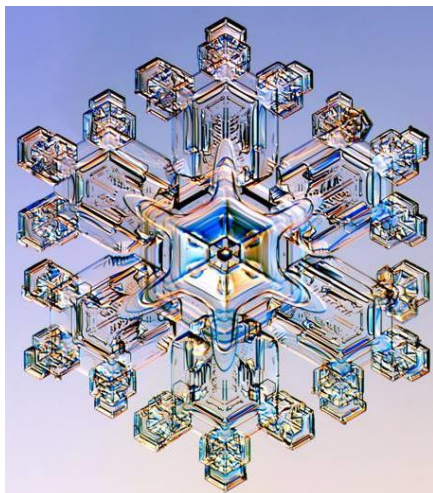
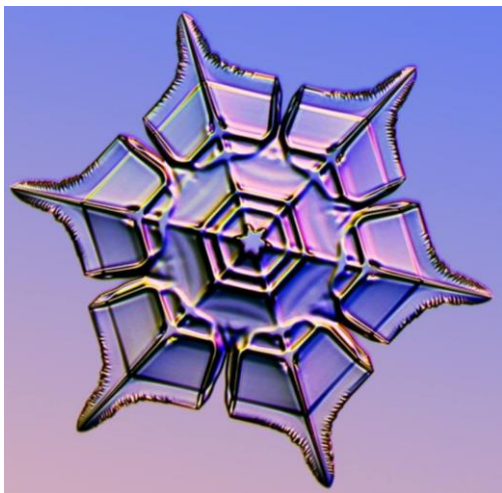
# Основные тезисы

---

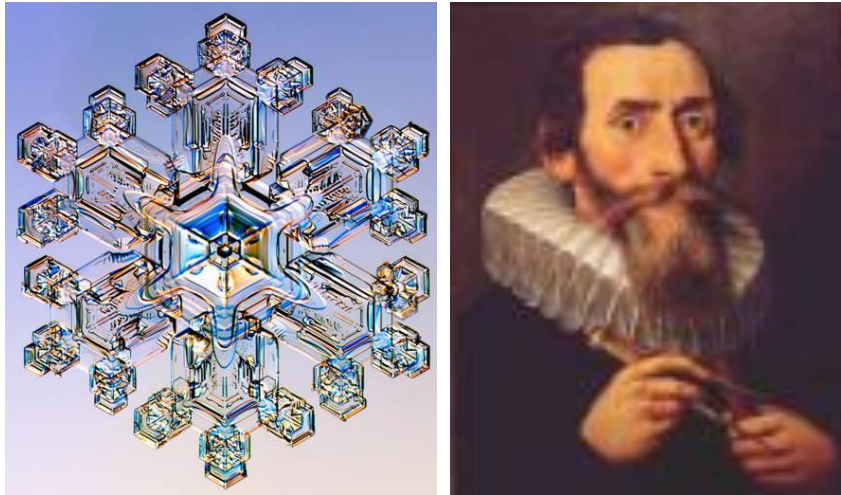
- Межатомные взаимодействия приводят к **порядку**. Температура (энтропия) приводит к **беспорядку**.
- **Ближний порядок** существует во всех конденсированных средах.
- **Дальний порядок** присутствует только в кристаллах. Кристаллы имеют периодическую структуру и обладают симметрией. Симметрия кристаллов – это следствие симметрии межатомных взаимодействий. Кристаллы описываются всего **32 точечными группами симметрии**.
- Симметрия связана с физическими свойствами. Свойства описываются **тензорами** и подчиняются **7 группам Кюри**.
- Данные тезисы будут уточняться в следующих лекциях.

# Снежинки: всем знакомые кристаллы

---



# Кеплер (1611) предположил, что кристаллы состоят из периодически расположенных атомов



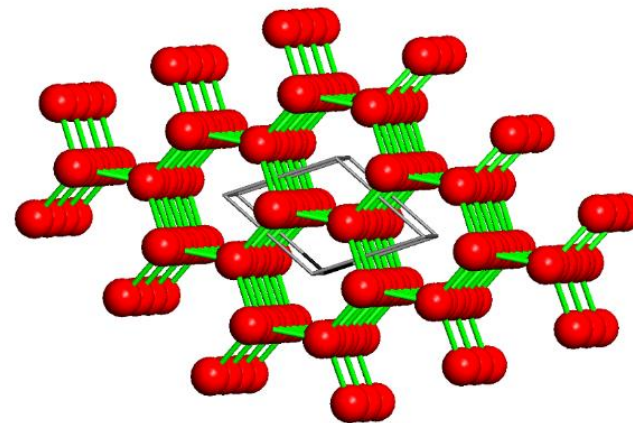
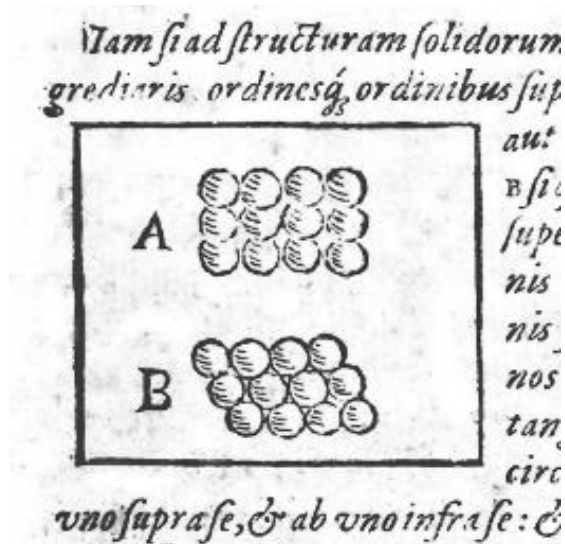
Еще одна идея Кеплера: наиболее плотная упаковка одинаковых сфер в 3D-пространстве – гексагональная и кубическая плотнейшие упаковки (**гипотеза Кеплера**).

Плотность упаковки = 74,05%.

Наиболее экономная укладка пушечных ядер на корабле – задача, интересовавшая английский флот.

Для периодических структур гипотезу Кеплера доказал К.Ф. Гаусс (1831).

Общее доказательство получено в 2015 (!) Томасом Хейлсом.



Структура льда по Кеплеру (слева) и по современным представлениям (справа)



# Первый закон кристаллографии: Закон постоянства углов

---



1669 г. – Николай Стенон формулирует первый закон кристаллографии и тем самым создает основы этой науки.

1675 г. – стал католическим священником.

1988 г. – причислен к лику блаженных.

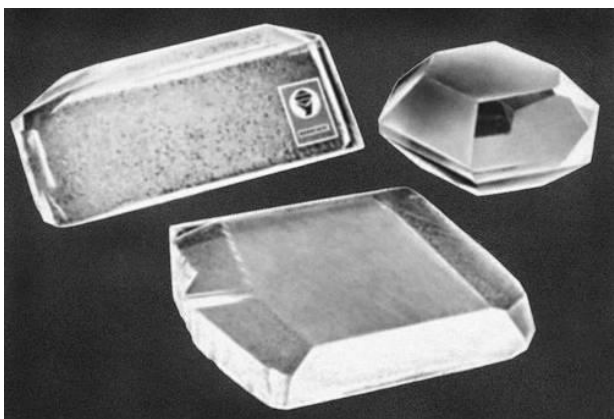


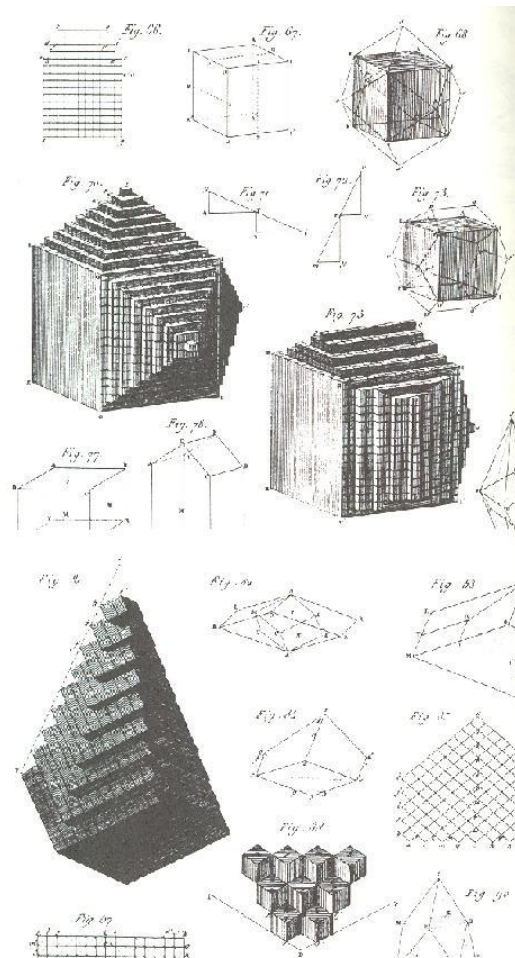
Иллюстрация закона Стенона

Кристаллы кварца ( $\text{SiO}_2$ ): форма может быть разной, но углы между гранями постоянны

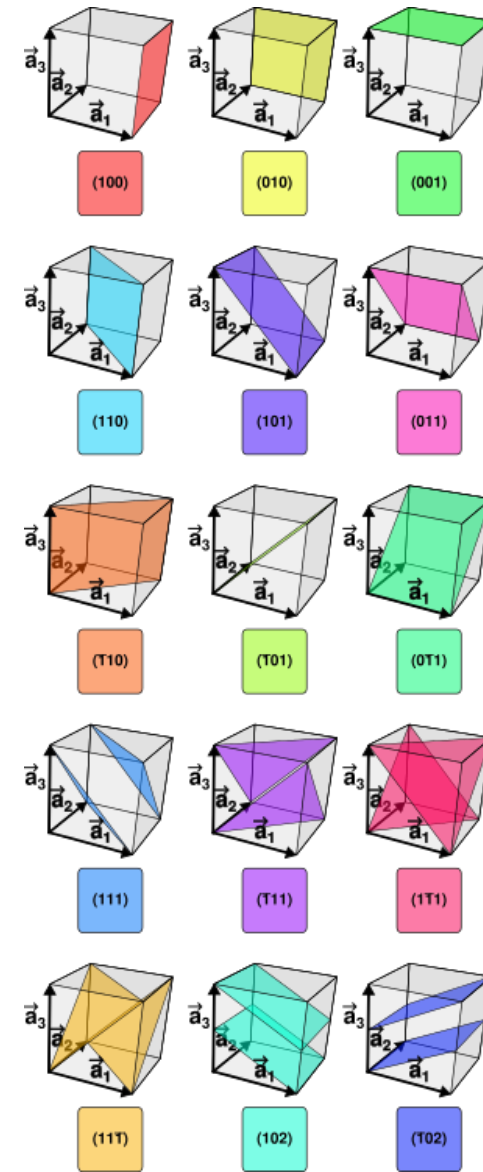
# Второй закон кристаллографии: закон Гаюи



1784-1822 – работы аббата  
Рене Жюста Гаюи



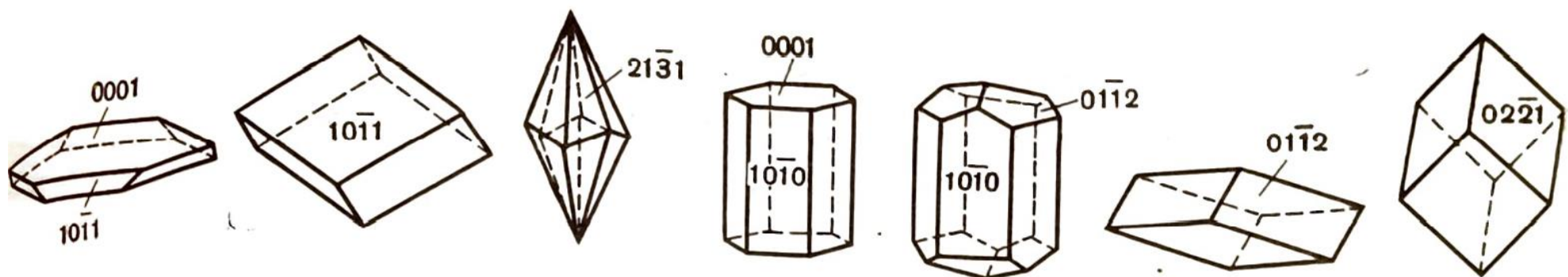
Рисунки Гаюи,  
иллюстрирующие его  
закон: поверхность  
кристалла  
образована гранями  
с небольшими  
индексами



Грани с малыми индексами:  
плотные атомные сетки

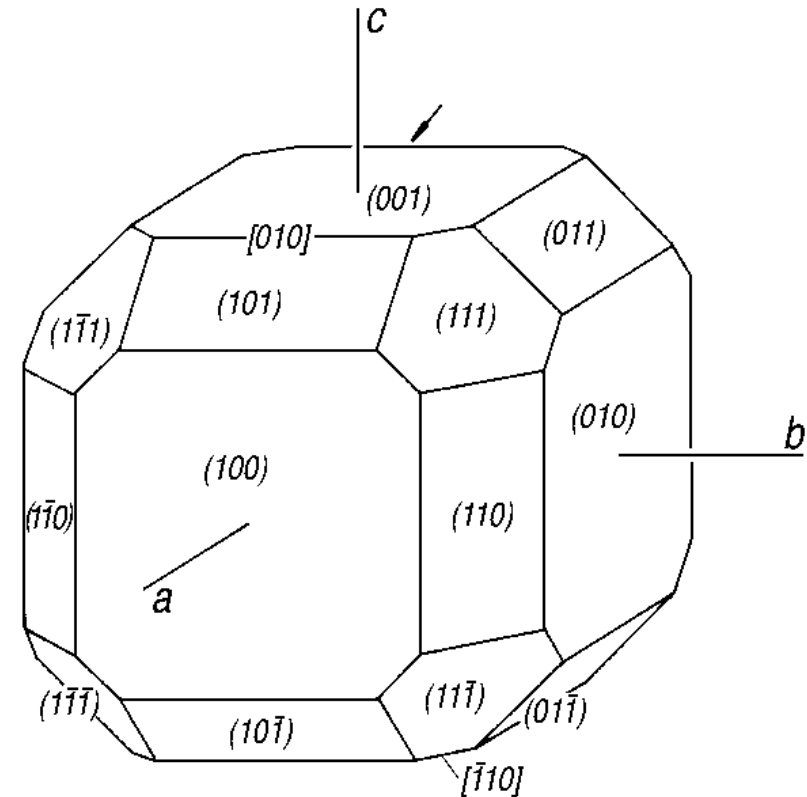
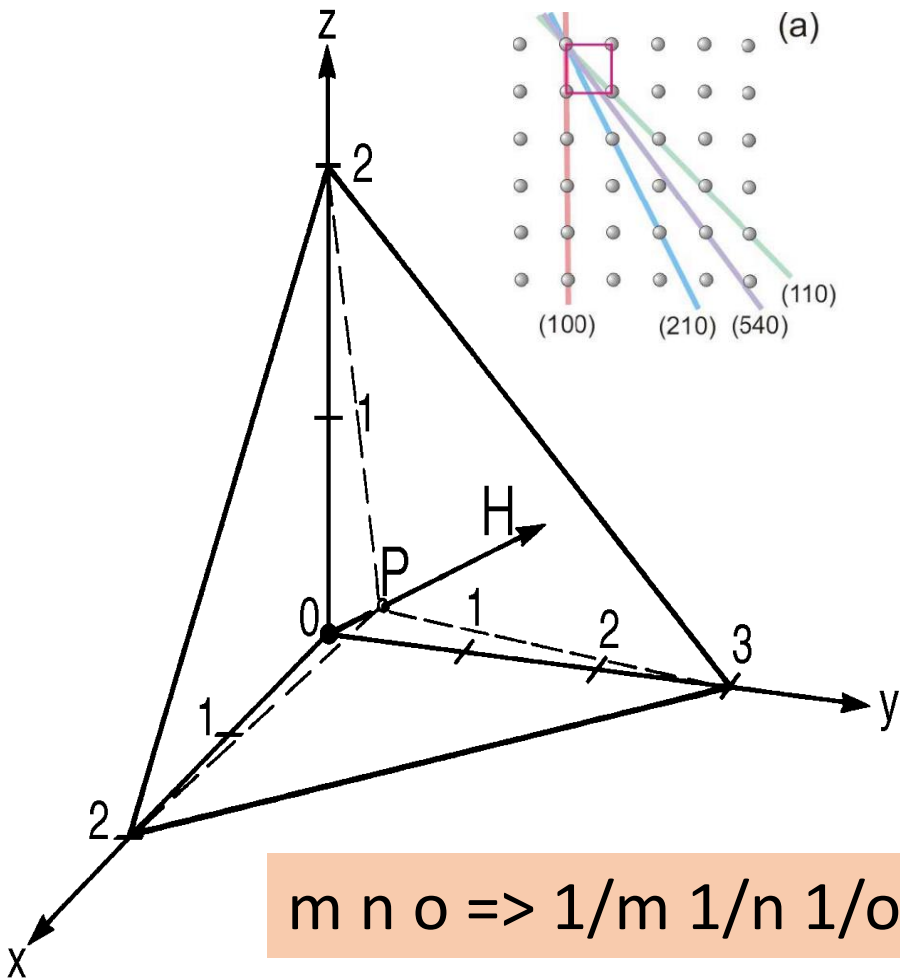
# Пример: кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ), известен многими морфологиями – также подчиняется закону Гаюи

---



Изменение морфологии кристаллов кальцита  
от высоких до низких температур

# Плоскости кристалла описываются индексами Миллера

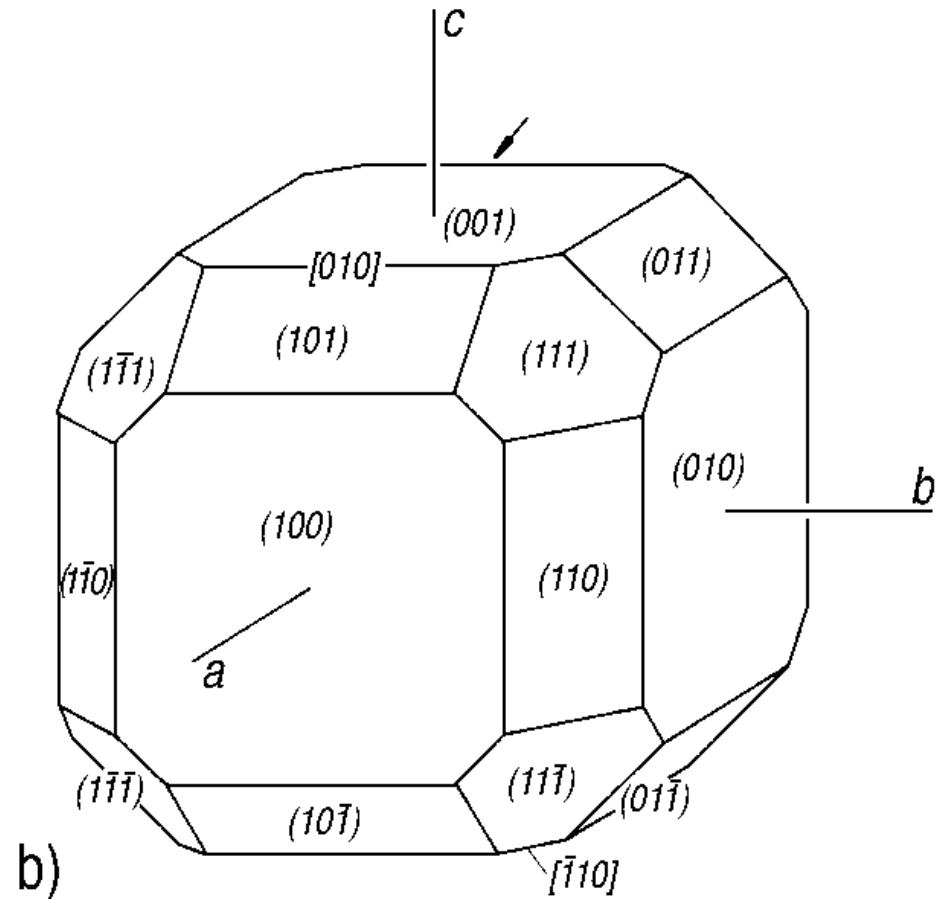
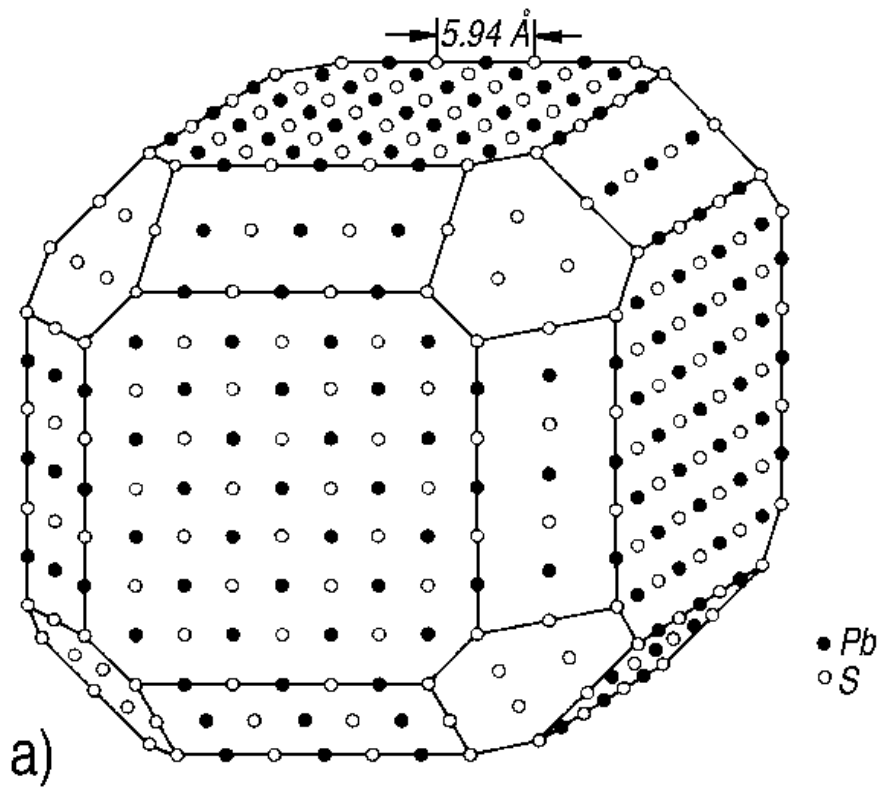


$$m \ n \ o \Rightarrow 1/m \ 1/n \ 1/o \Rightarrow no/m \ mo/n \ mn/o \Rightarrow h \ k \ l$$

$(h \ k \ l)$  плоскость,  $[h \ k \ l]$  направление,  $\{h \ k \ l\}$  семейство эквивалентных плоскостей

# Соответствие между кристаллической структурой и формой

---

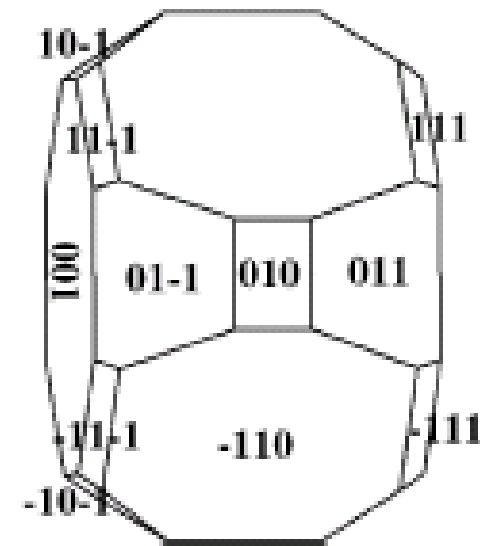
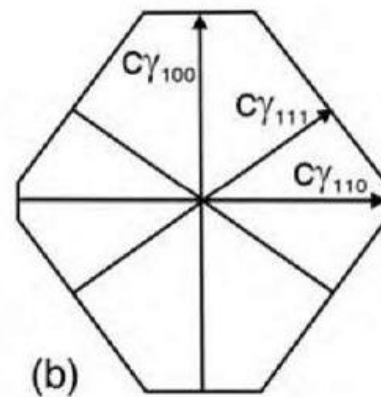
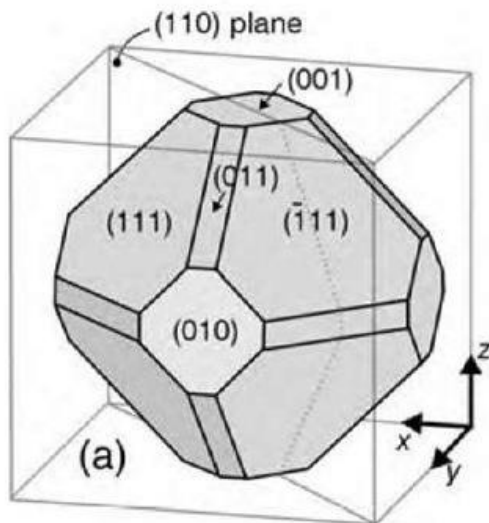


# Равновесная форма кристаллов: Теорема Вульфа



1901 – Георгий Викторович Вульф доказал теорему о равновесной форме кристаллов

$$W_{hkl}/d_{hkl} = \text{const}$$



Равновесная форма кристаллов  
 $\text{MgSiO}_3$ -перовскита  
(Alfredsson & Oganov, 2005)

Конструкция Вульфа – грани с высокой энергией имеют малую площадь

# Что такое поверхностная энергия?

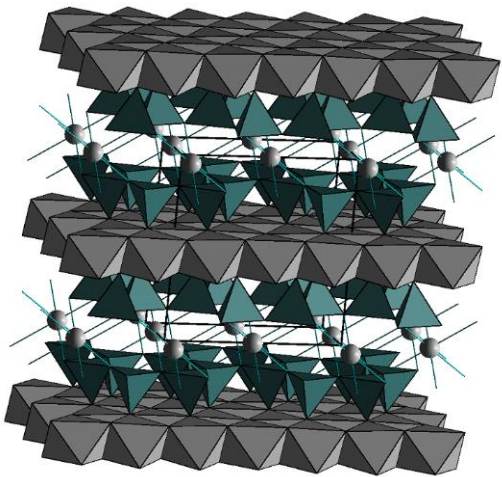
---



Идеальный кристалл – бесконечен.

Поверхность – дефект кристалла.

Энергия образования поверхности – энергия разрыва связей.

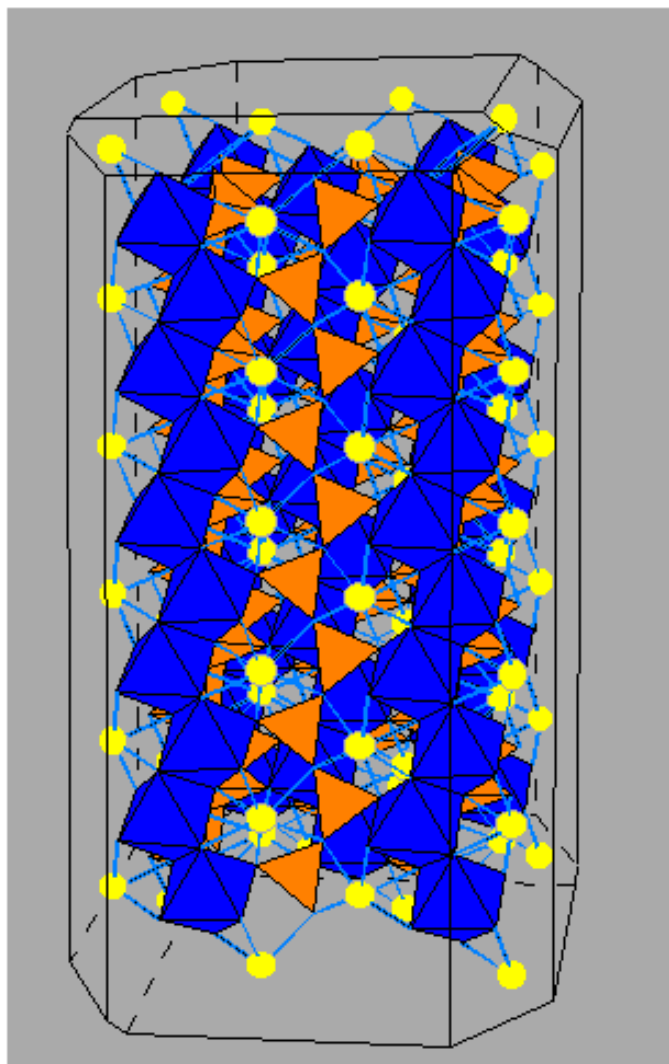


Структура слюды



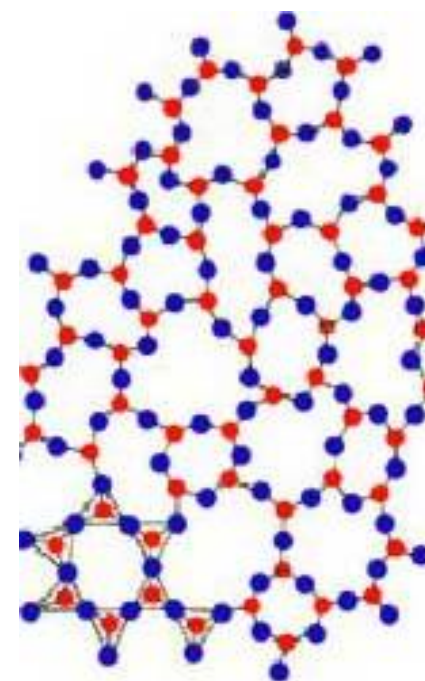
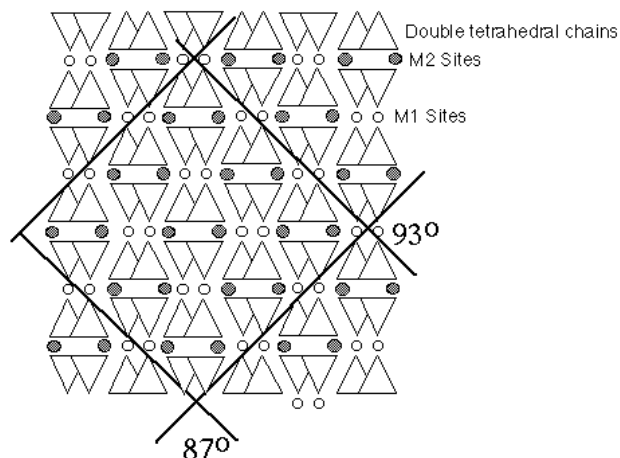
Малая поверхностная энергия объясняет слоистость слюды и форму ее кристаллов

# Иллюстрации теоремы Вульфа: (1) форма кристаллов цепочечной структуры, (2) равновесная форма стекол и жидкостей - сфера



Форма и структура кристаллов энстатита  $MgSiO_3$

Pyroxene Structure and Cleavage Angles:



Структура и форма (в невесомости) кварцевого стекла  $SiO_2$

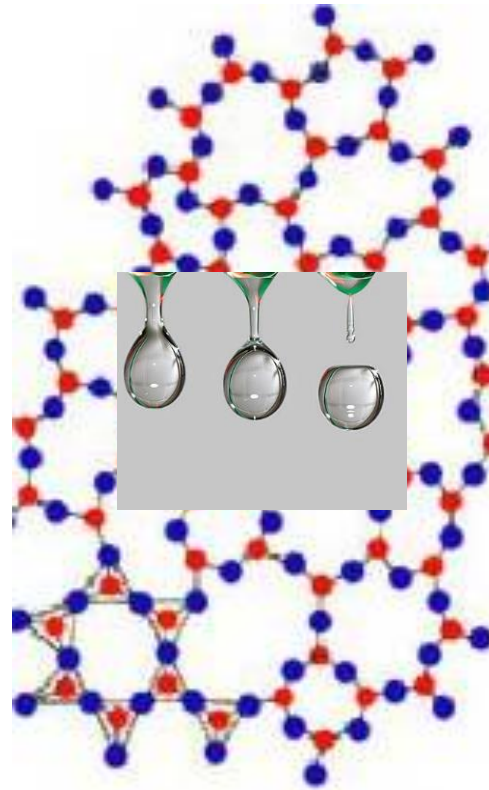
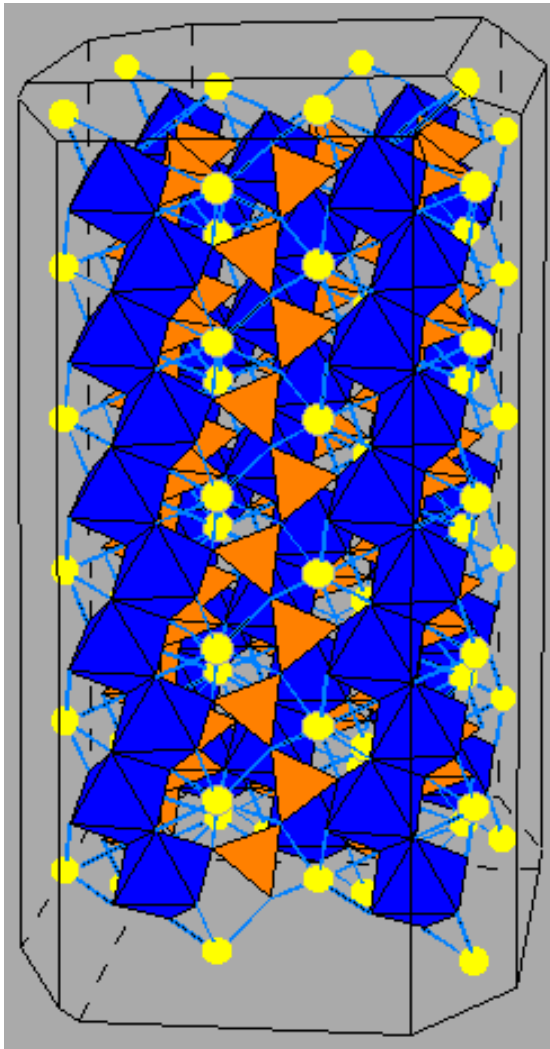
Поверхностная энергия жидкости → поверхностное натяжение



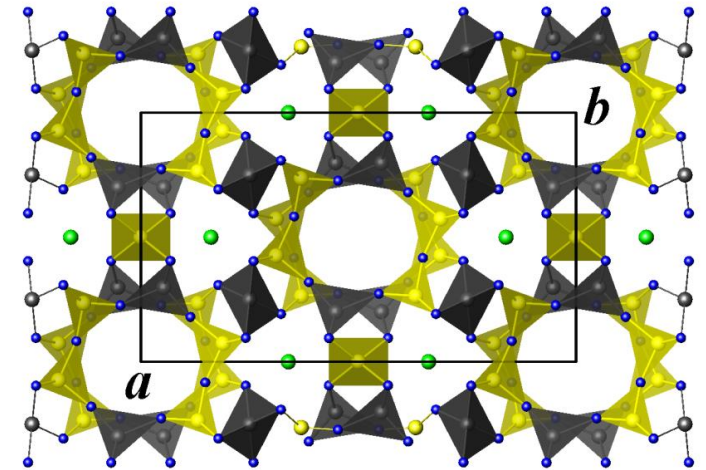


# Итак: кристаллы имеют форму многогранника потому, что поверхностная энергия зависит от направления

---

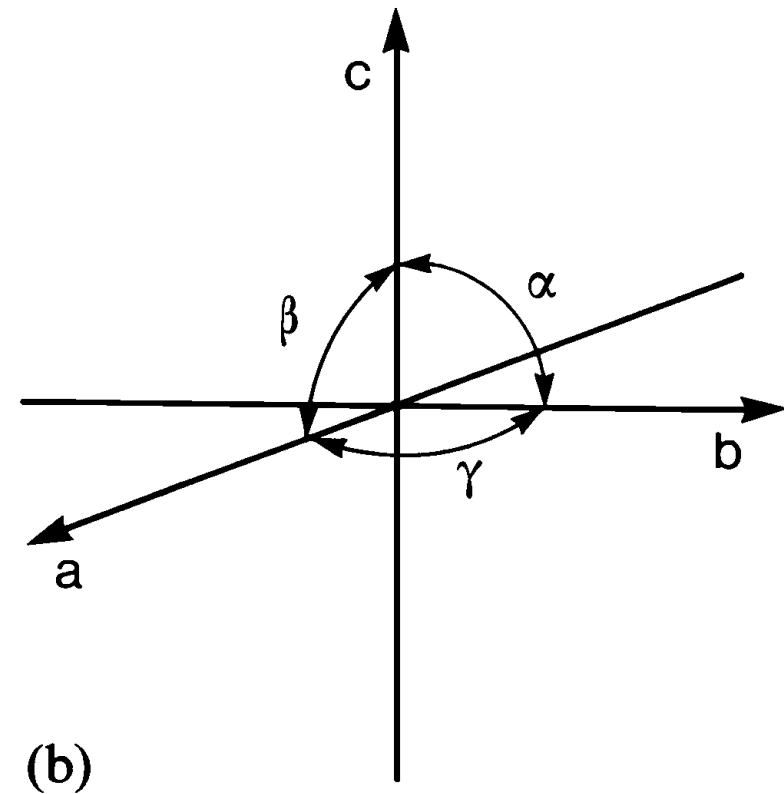
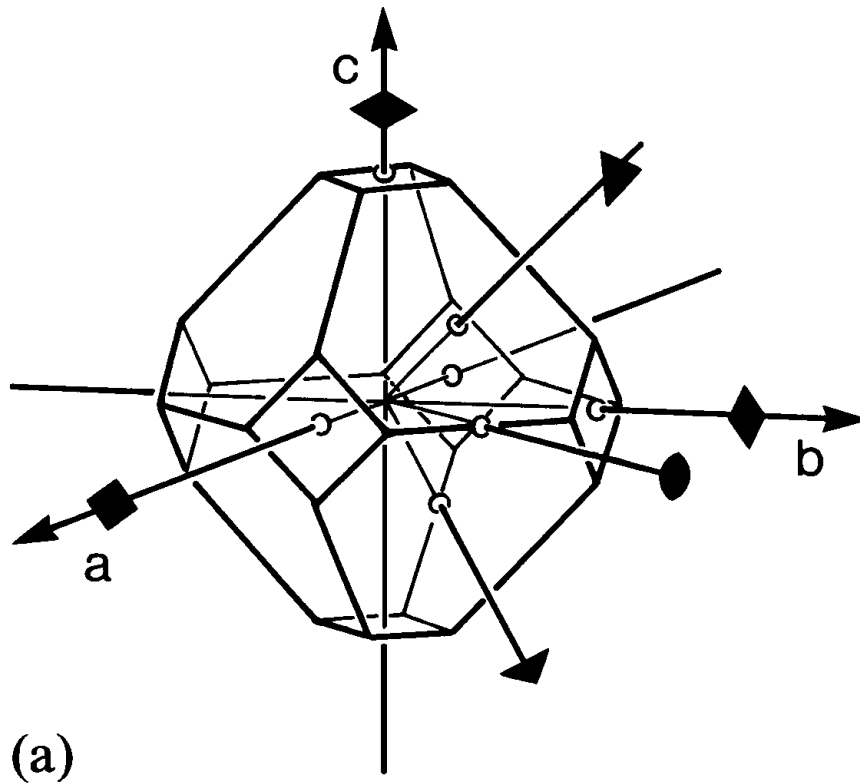


Даже цвет кристаллов  
зависит от направления!  
Пример кордиерита  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$



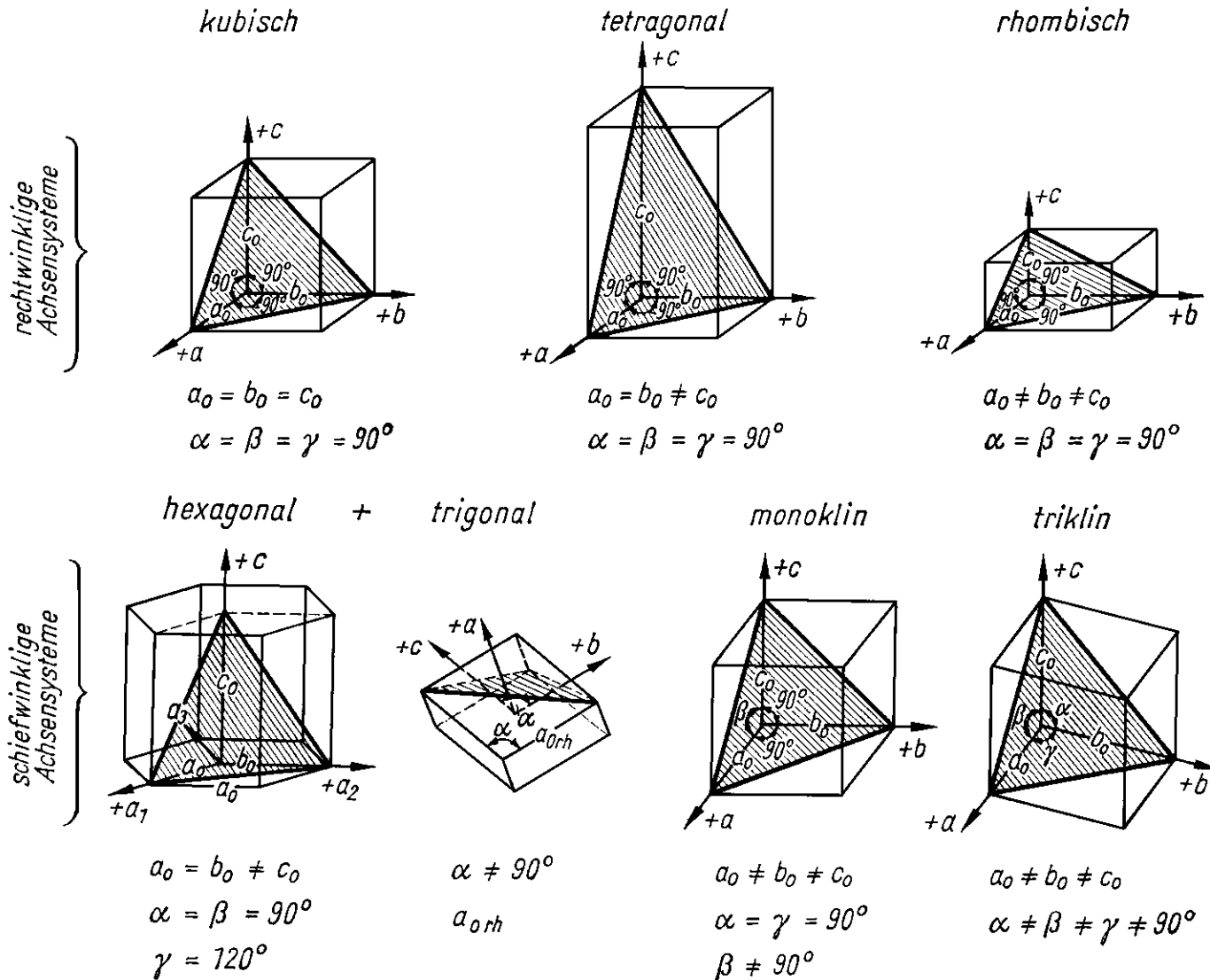
# Кристаллографические системы координат

---



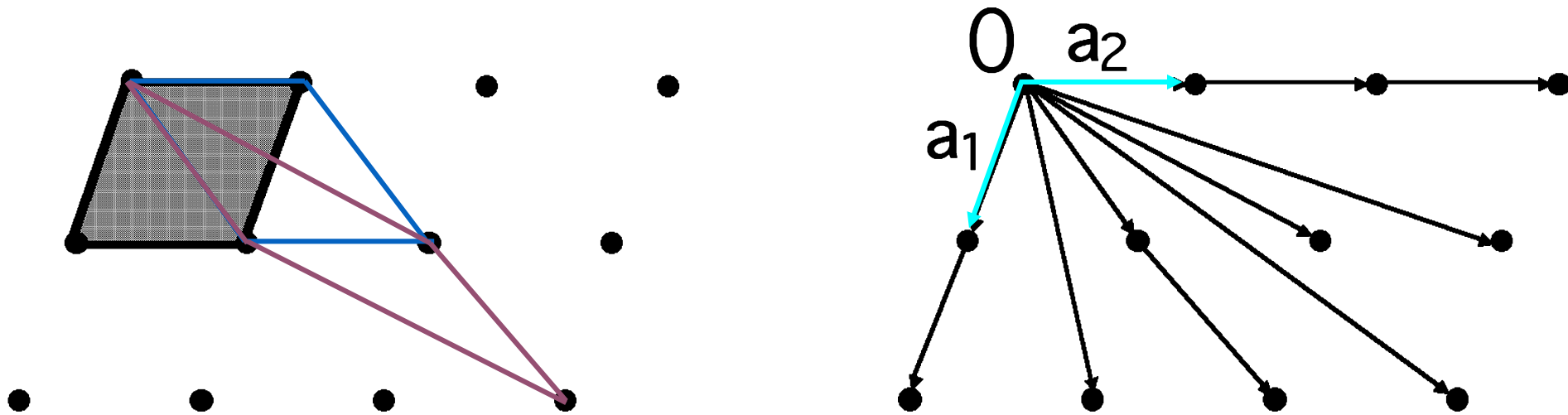
# Кристаллографические системы координат

Кубическая, тетрагональная, гексагональная (+тригональная), ромбическая, моноклинная, триклинная **СИНГОНИИ**



# Решетка и элементарная ячейка

---



Решетка – это набор векторов трансляции. Любая целочисленная линейная комбинация векторов трансляции

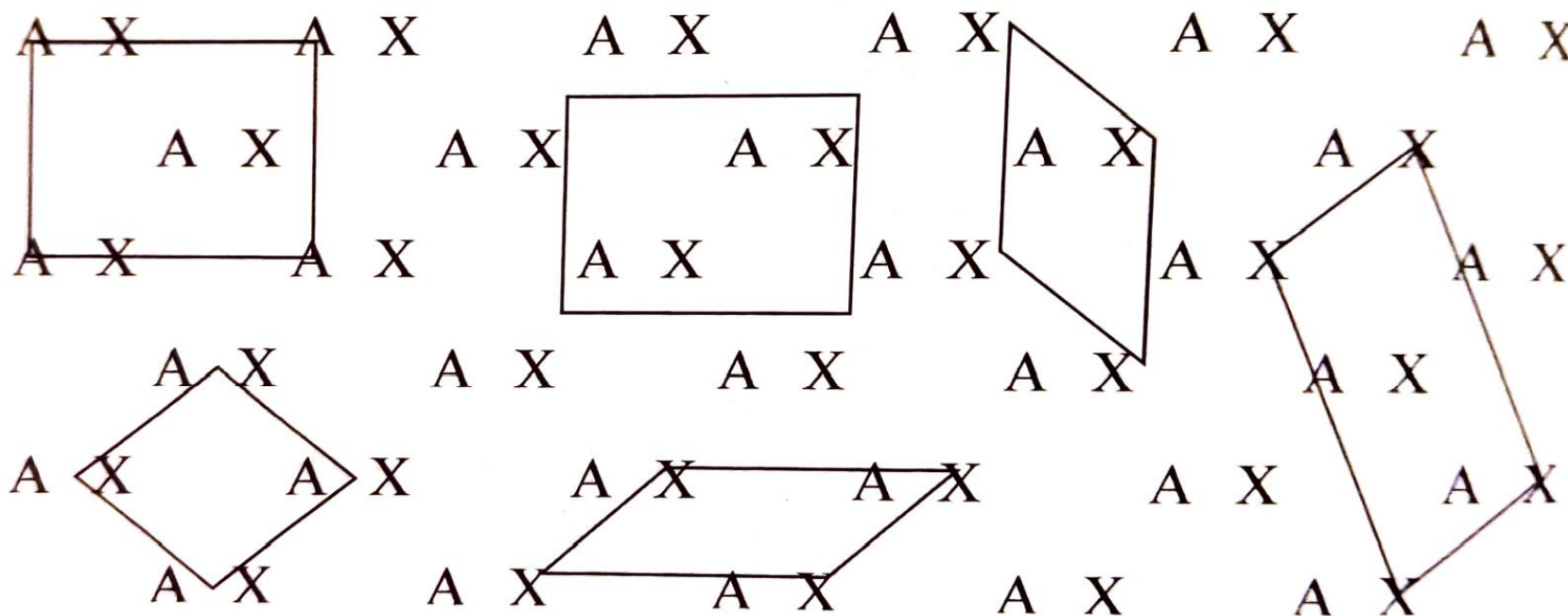
$$\mathbf{a}' = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$$

также является вектором трансляции.

Параллелепипед, построенный на векторах  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$ , называется элементарной ячейкой.

# Существует бесконечное множество способов задать элементарную ячейку

---

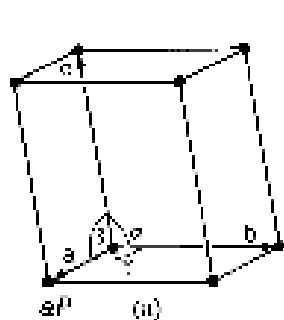


Мы используем элементарную ячейку с наименьшим объемом и кратчайшими векторами трансляции. Она называется **примитивной ячейкой**.

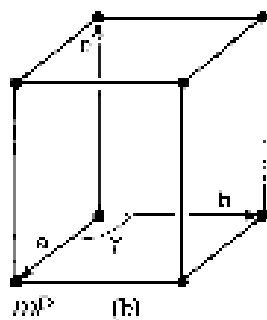
Элементарная ячейка, форма которой соответствует симметрии кристалла (например, кубическая ячейка для структуры с кубической симметрией), называется **ячейкой Браве**.

Ячейка Браве и примитивная ячейка не всегда одинаковы.

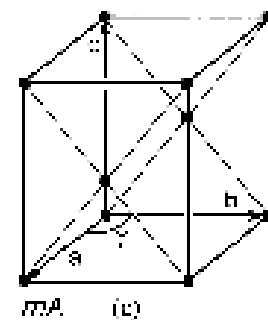
# 14 кристаллических решеток Браве



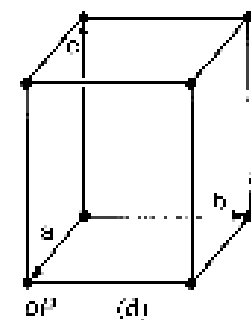
$aP$  (a)



$mP$  (b)



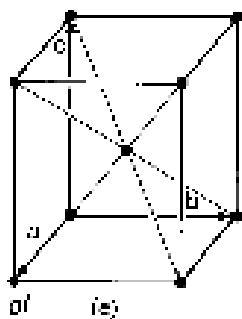
$mC$  (c)



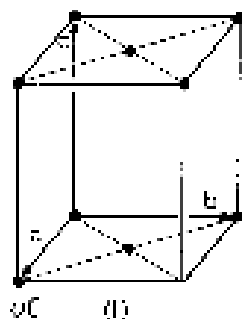
$oP$  (d)

триклинная

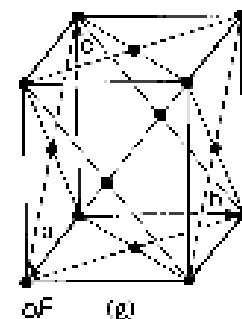
-----моноклинная-----



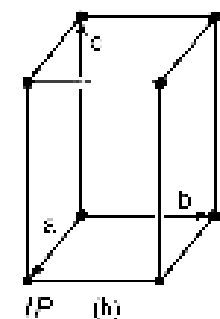
$oF$  (e)



$tP$  (f)

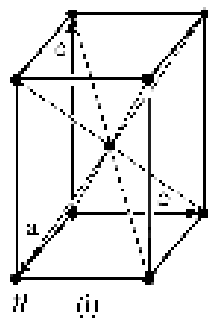


$tC$  (g)

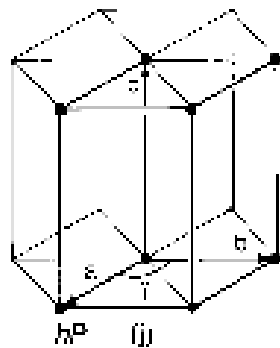


$tP$  (h)

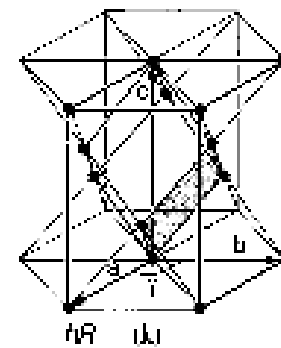
--- ромбическая ---



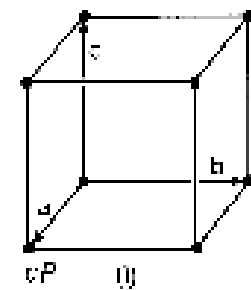
$R$  (i)



$R^P$  (j)



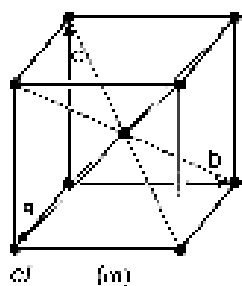
$tC$  (k)



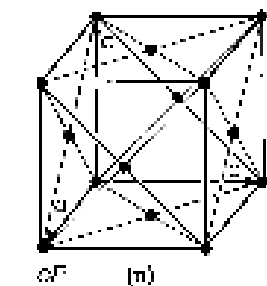
$cP$  (l)

тетрагональная

гексагональная тригональная



$cI$  (m)



$cF$  (n)

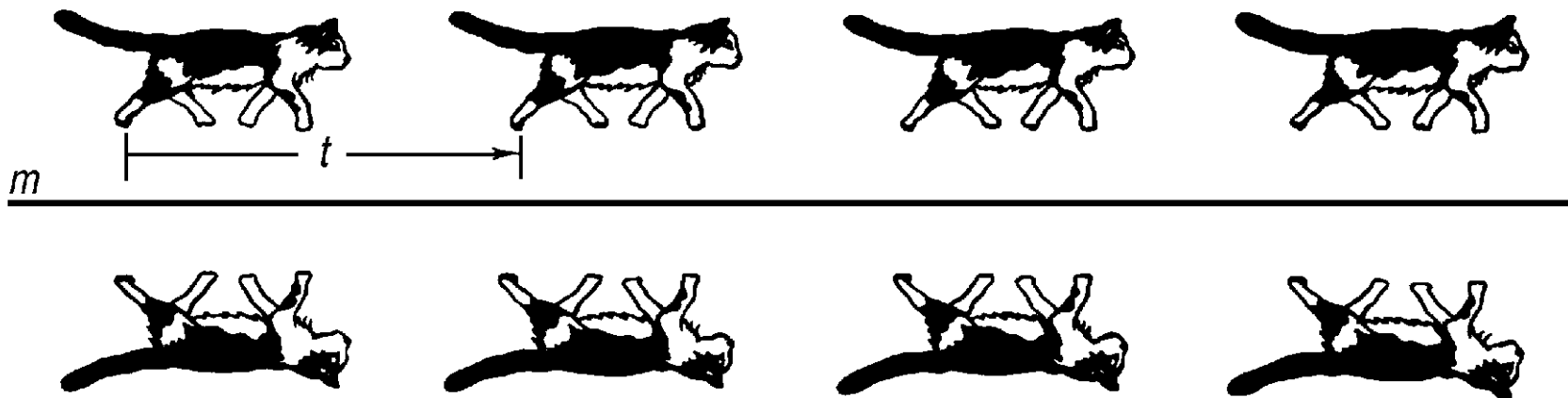


кубическая

# Операции симметрии

---

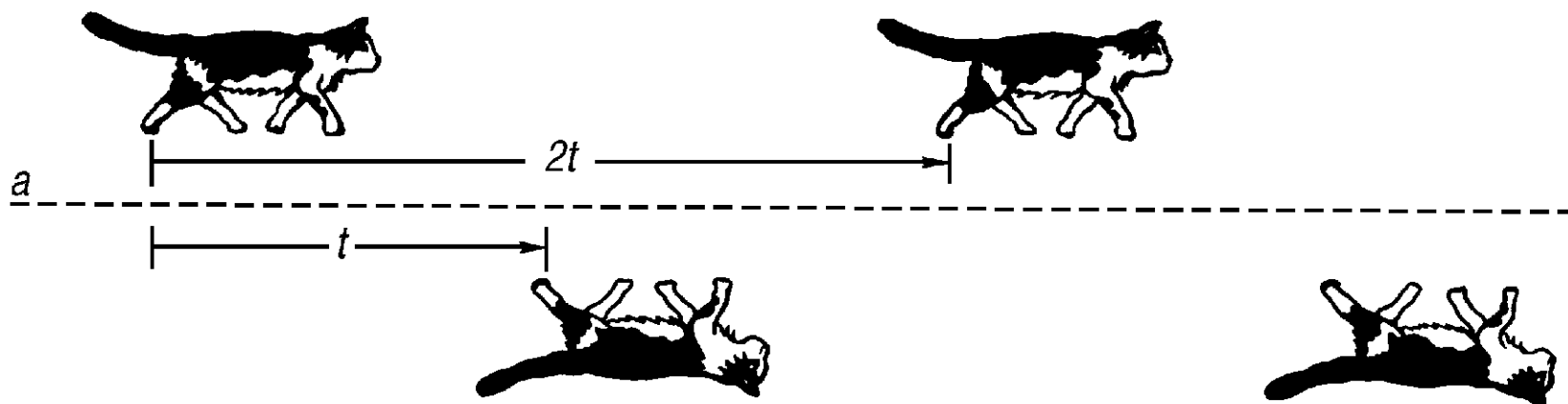
Трансляция + зеркальное отражение



# Операции симметрии

---

## Плоскости скользящего отражения

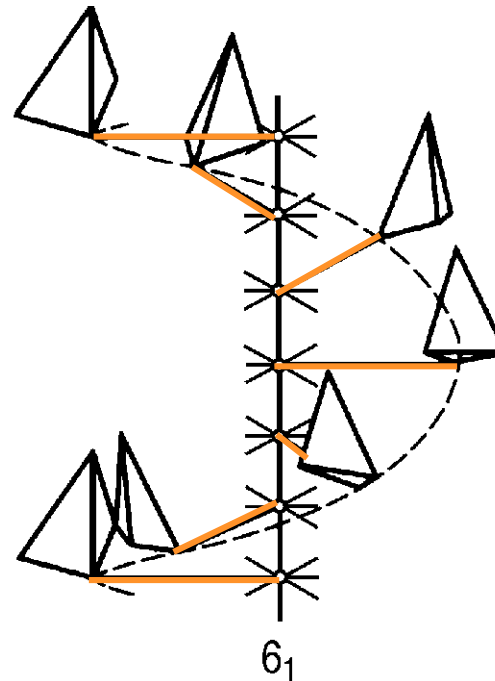
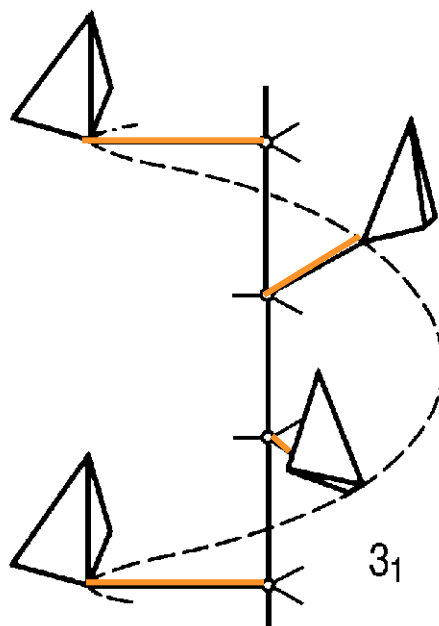
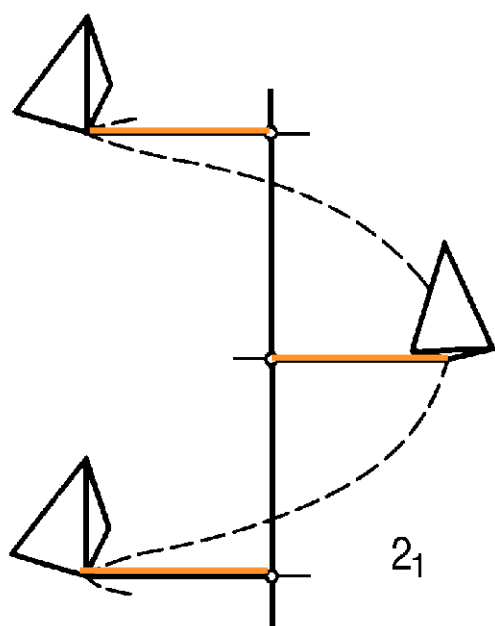




# Операции симметрии

---

## Винтовые оси



# Иллюстрация винтовых осей

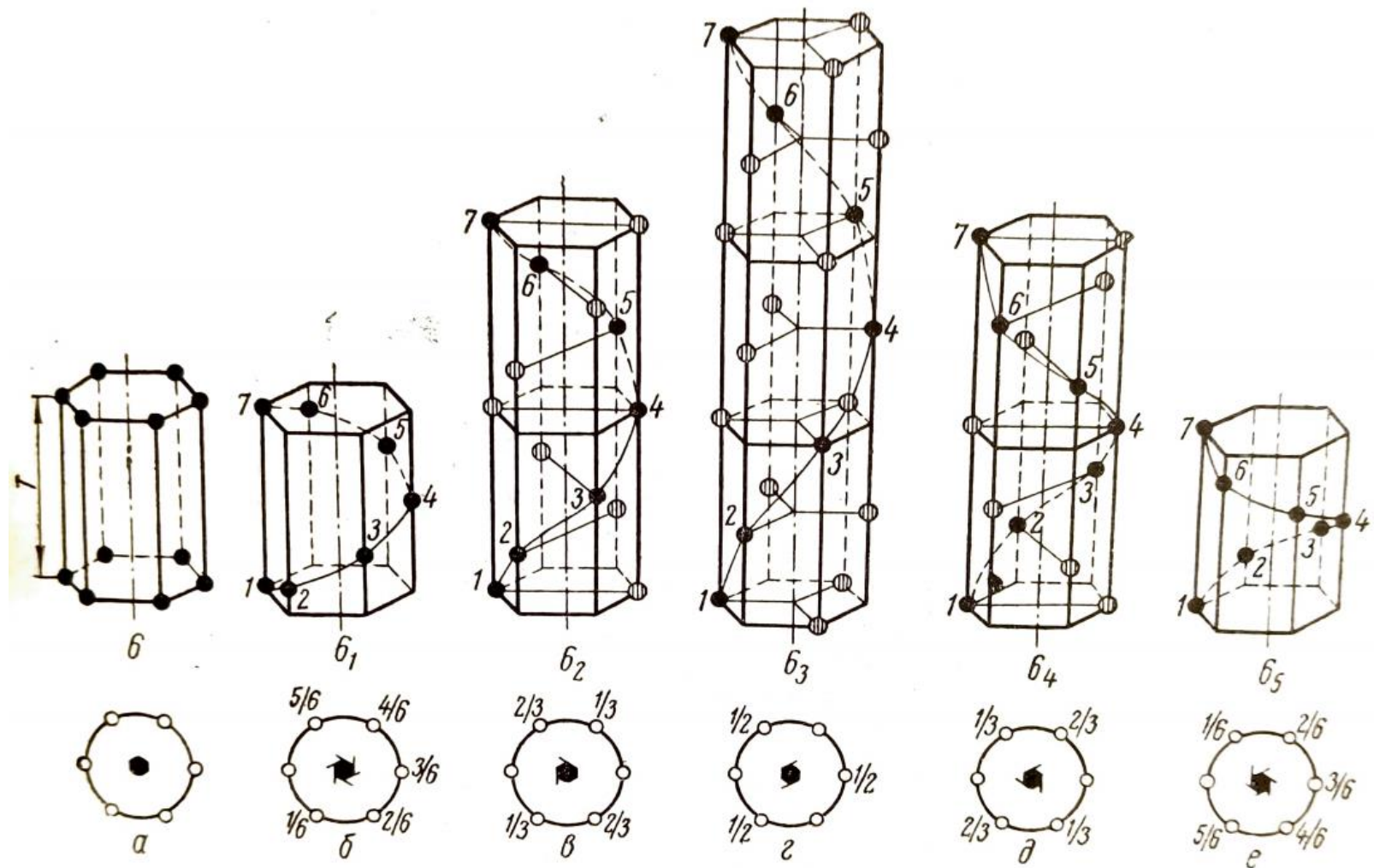
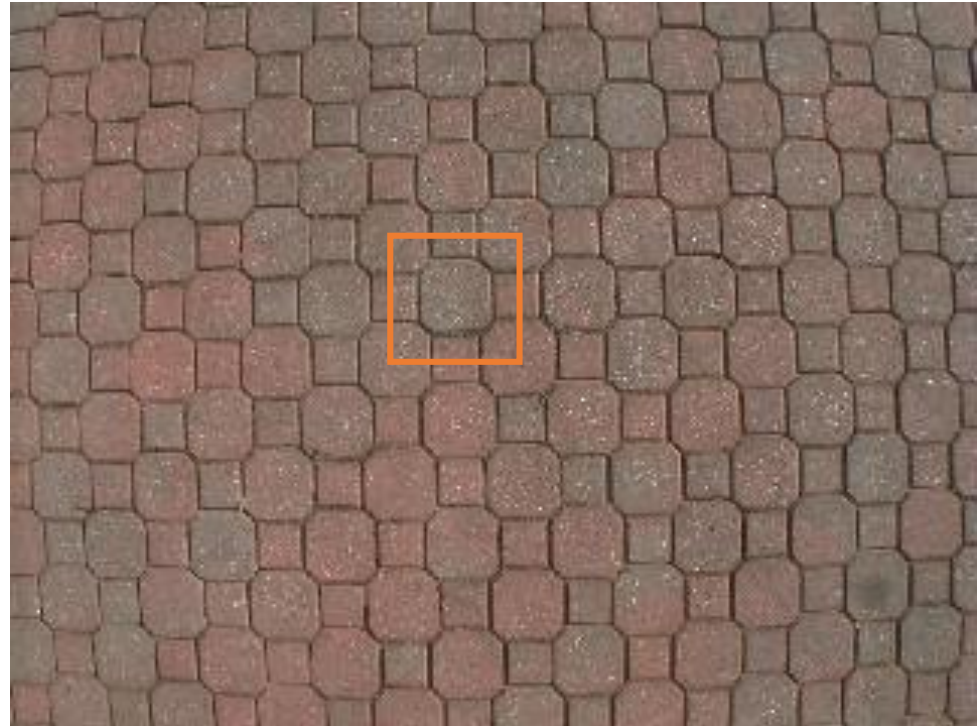


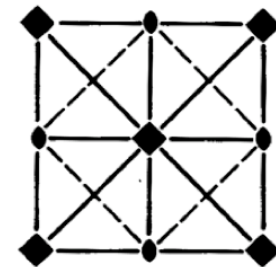
Рис. 218. Шестерная поворотная ось симметрии  $6$  (а) и шестерные винтовые оси — правые  $6_1$  и  $6_2$  (б и в), нейтральная  $6_3$  (г) и левые  $6_4$  и  $6_5$  (д и е)

# 2D: группы рисунка обоев



pg

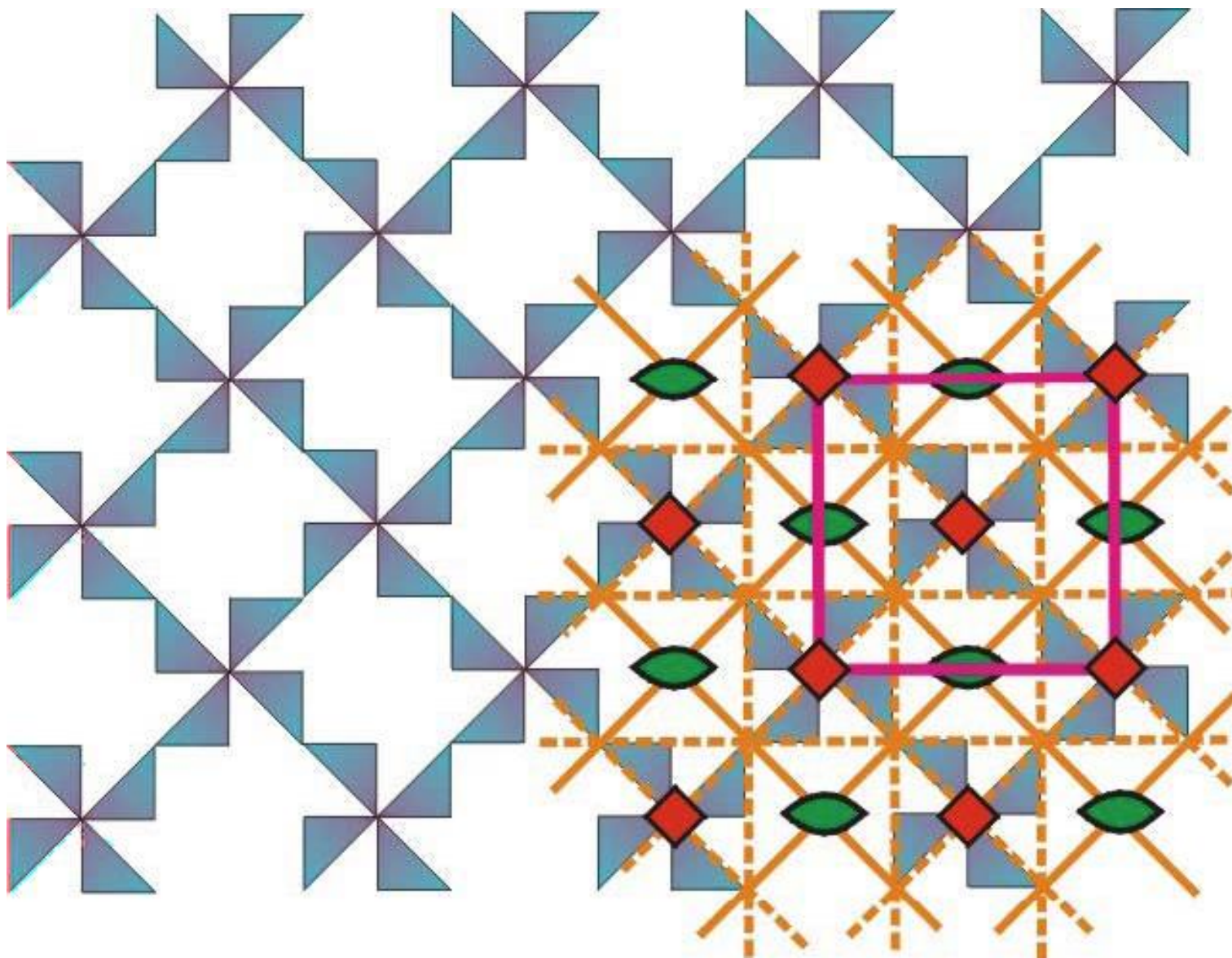
- Зеркальная плоскость симметрии
- Плоскость скользящего отражения



p4mm

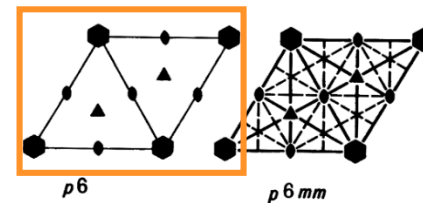
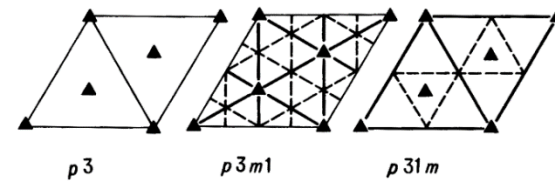
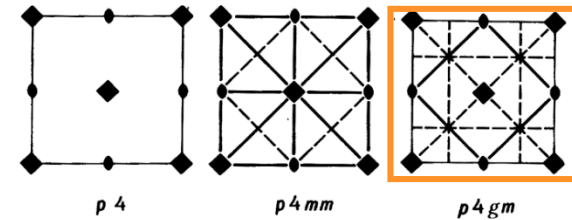
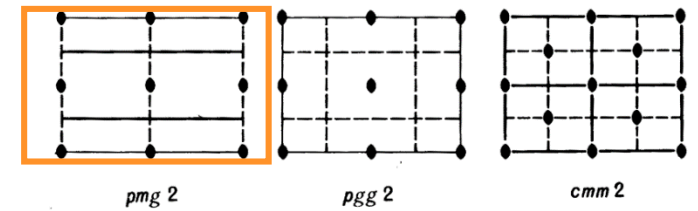
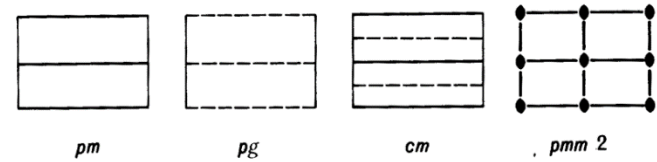
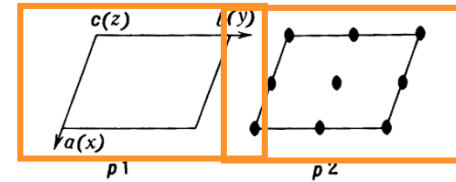
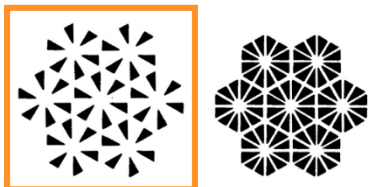
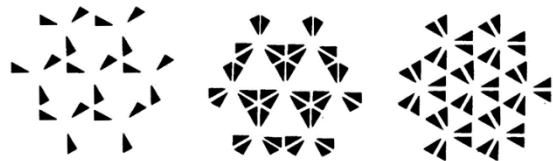
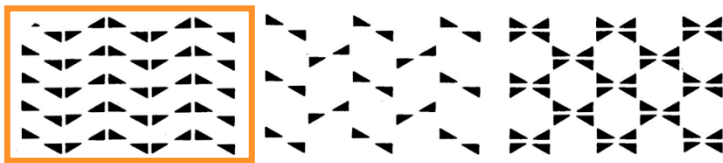
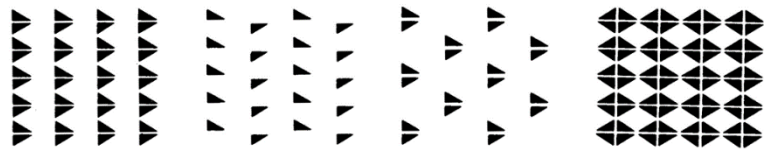
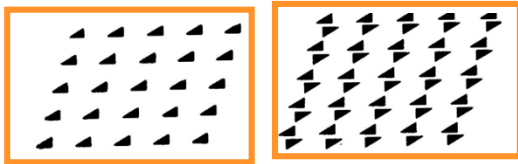
# Группы рисунка обоев

---

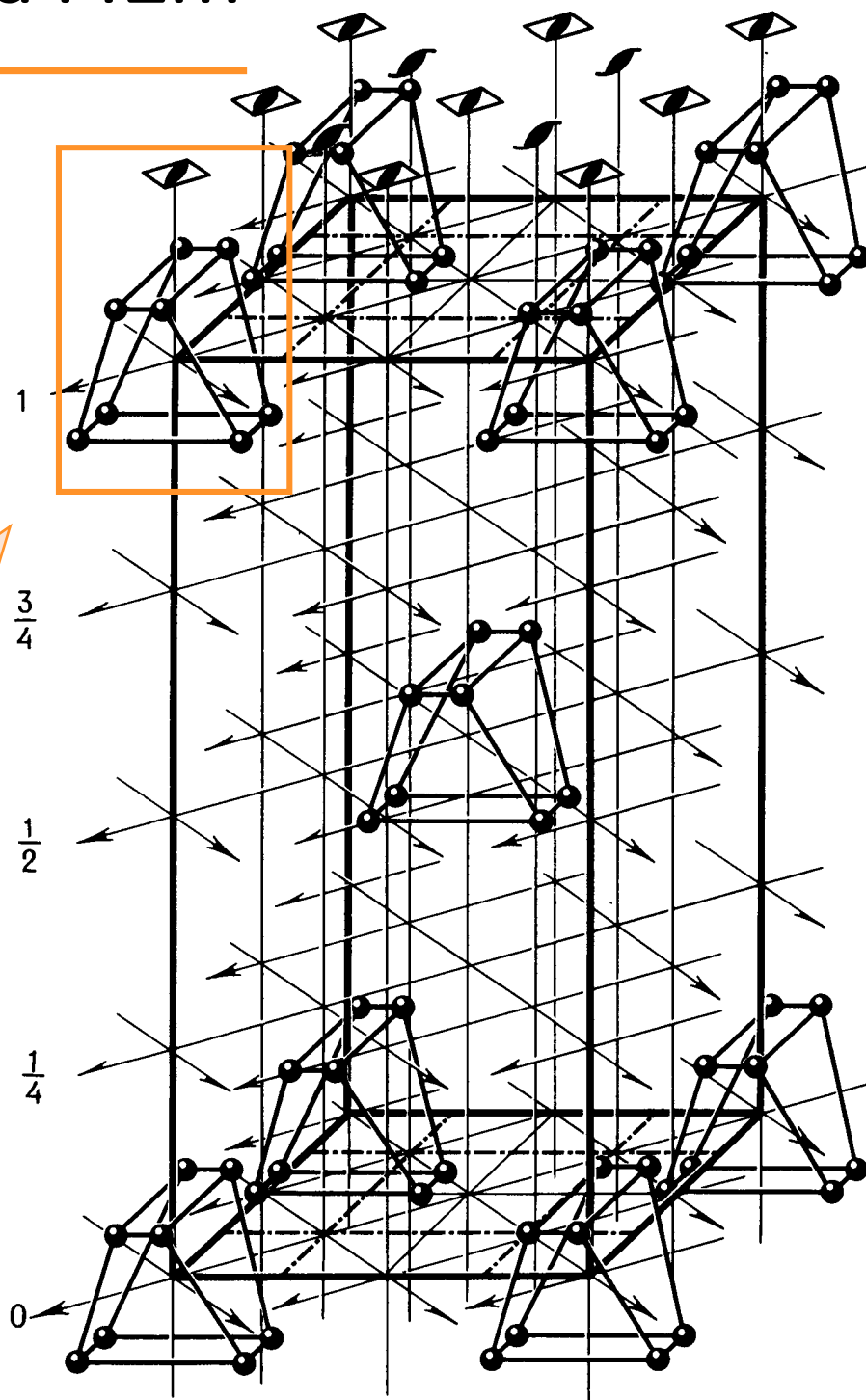
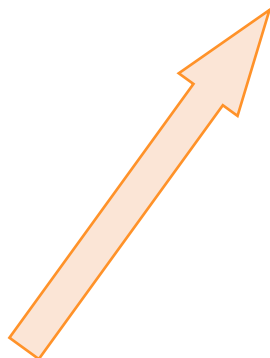
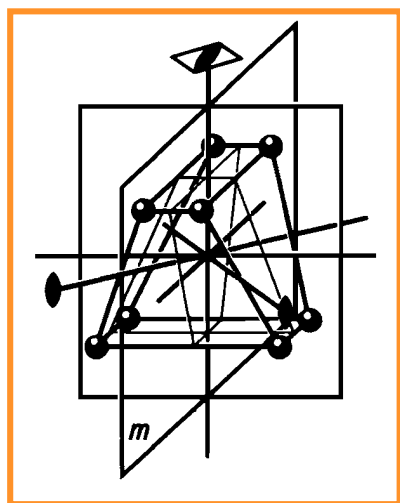


p4mm

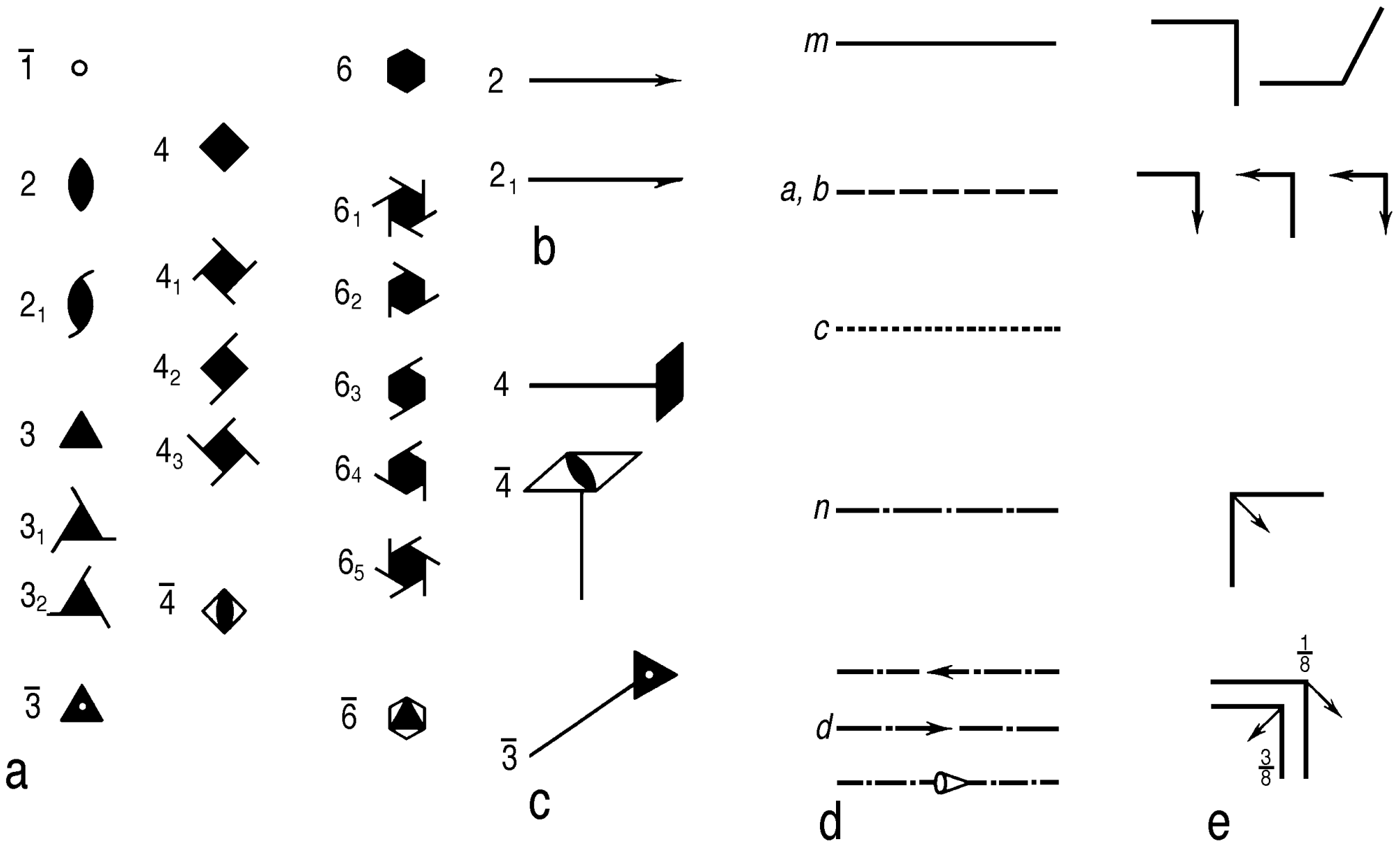
# 17 групп рисунка обоев



# Пространственная группа $\bar{I}4_2m$



# Графические символы элементов симметрии



# Пространственная группа $I\bar{4}2m$

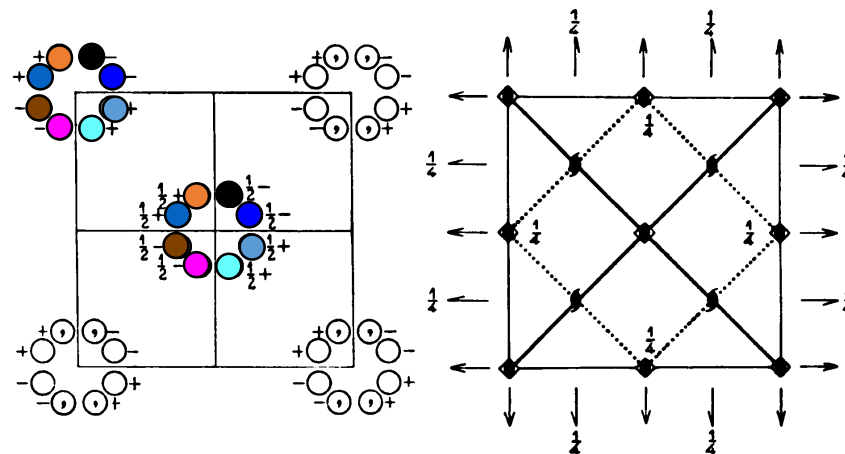
(фрагмент из Международных кристаллографических таблиц)

Tetragonal  $\bar{4} 2 m$

$I\bar{4} 2 m$

No. 121

$I\bar{4} 2 m$   
 $D_{2d}^{11}$



Origin at  $42m$

Number of positions,  
Wyckoff notation,  
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting  
possible reflections

$(0,0,0)$   $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) +$

General:

$hkl: h+k+l=2n$

$Ok_l: (k+l=2n)$

$hh_l: (l=2n)$

$h00: (h=2n)$

$hh0: \text{No conditions}$

Special: as above, plus

no extra conditions

$hkl: l=2n; (h+k=2n)$

no extra conditions

$hkl: l=2n; (h+k=2n)$

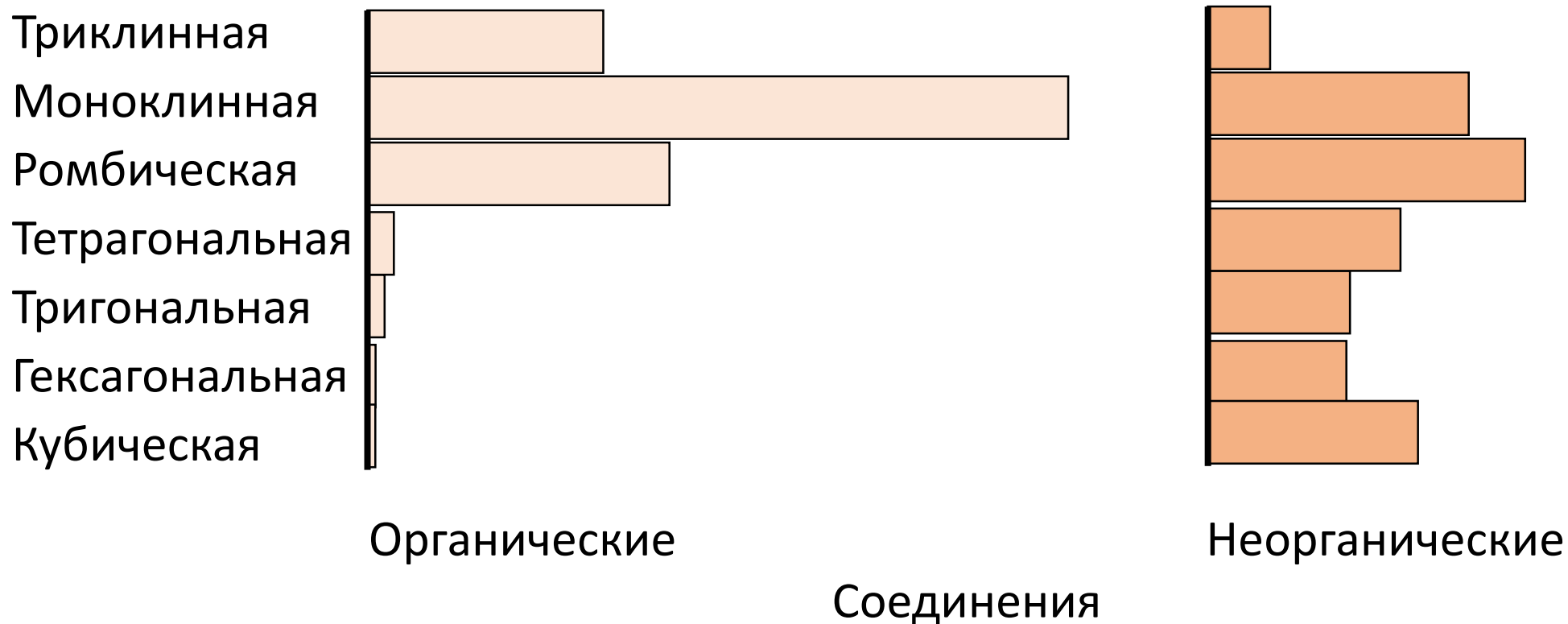
no extra conditions

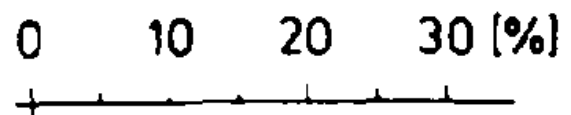
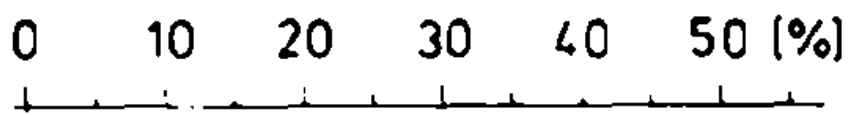
Number of positions	Wyckoff notation	Point symmetry	Co-ordinates of equivalent positions
16	<i>j</i>	1	$x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, z; x, \bar{y}, \bar{z}; \bar{x}, y, z;$ $\bar{y}, x, \bar{z}; y, \bar{x}, \bar{z}; y, x, z; \bar{y}, \bar{x}, z.$
8	<i>i</i>	<i>m</i>	$x, x, z; \bar{x}, \bar{x}, z; x, \bar{x}, \bar{z}; \bar{x}, x, \bar{z}.$
8	<i>h</i>	2	$0, \frac{1}{2}, z; 0, \frac{1}{2}, \bar{z}; \frac{1}{2}, 0, z; \frac{1}{2}, 0, \bar{z}.$
8	<i>g</i>	2	$x, 0, \frac{1}{2}; \bar{x}, 0, \frac{1}{2}; 0, x, \frac{1}{2}; 0, \bar{x}, \frac{1}{2}.$
8	<i>f</i>	2	$x, 0, 0; \bar{x}, 0, 0; 0, x, 0; 0, \bar{x}, 0.$
4	<i>e</i>	<i>mm</i>	$0, 0, z; 0, 0, \bar{z}.$
4	<i>d</i>	$\bar{4}$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}.$
4	<i>c</i>	222	$0, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, 0, 0.$
2	<i>b</i>	$\bar{4}2m$	$0, 0, \frac{1}{2}.$
2	<i>a</i>	$\bar{4}2m$	$0, 0, 0.$



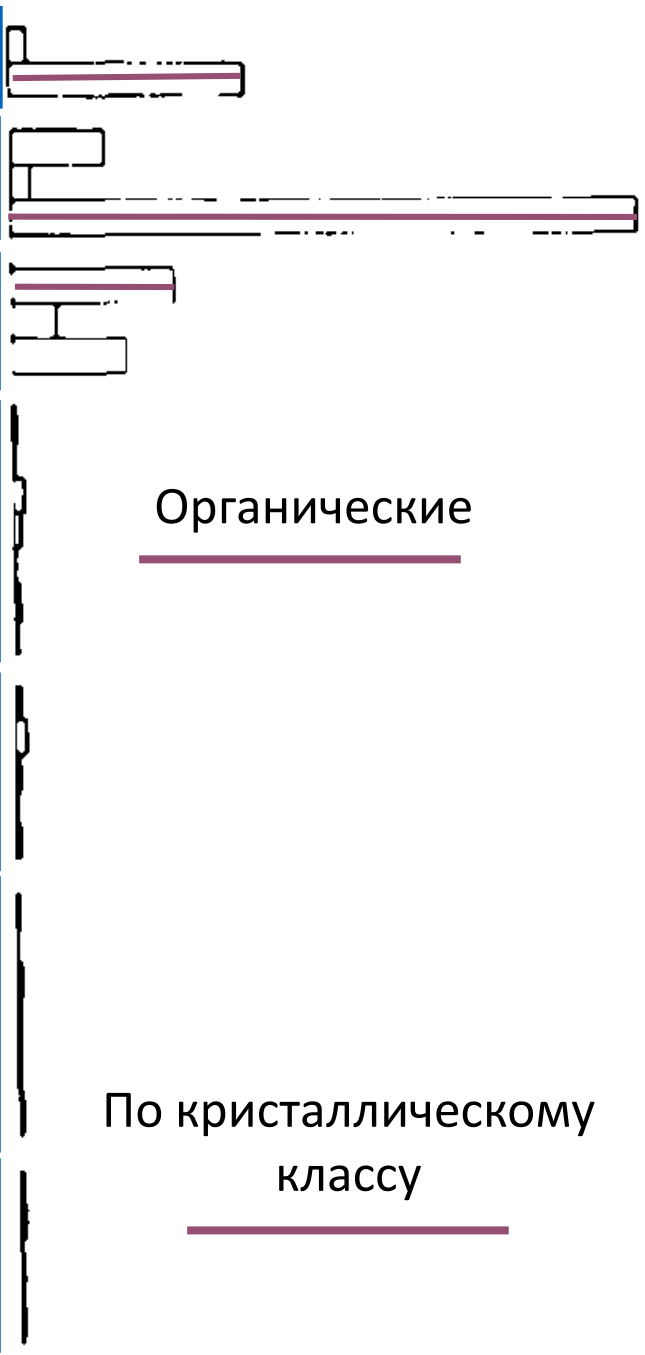
# Распределение органических и неорганических кристаллов по 7 кристаллическим системам

---





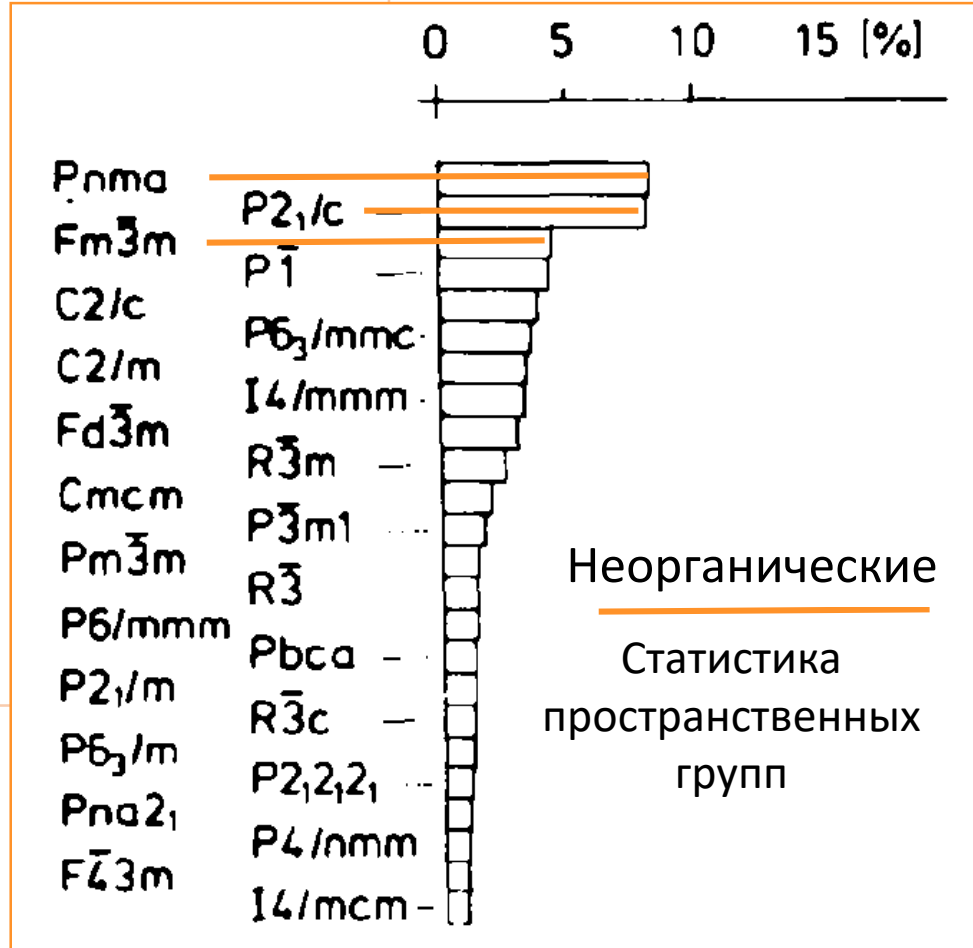
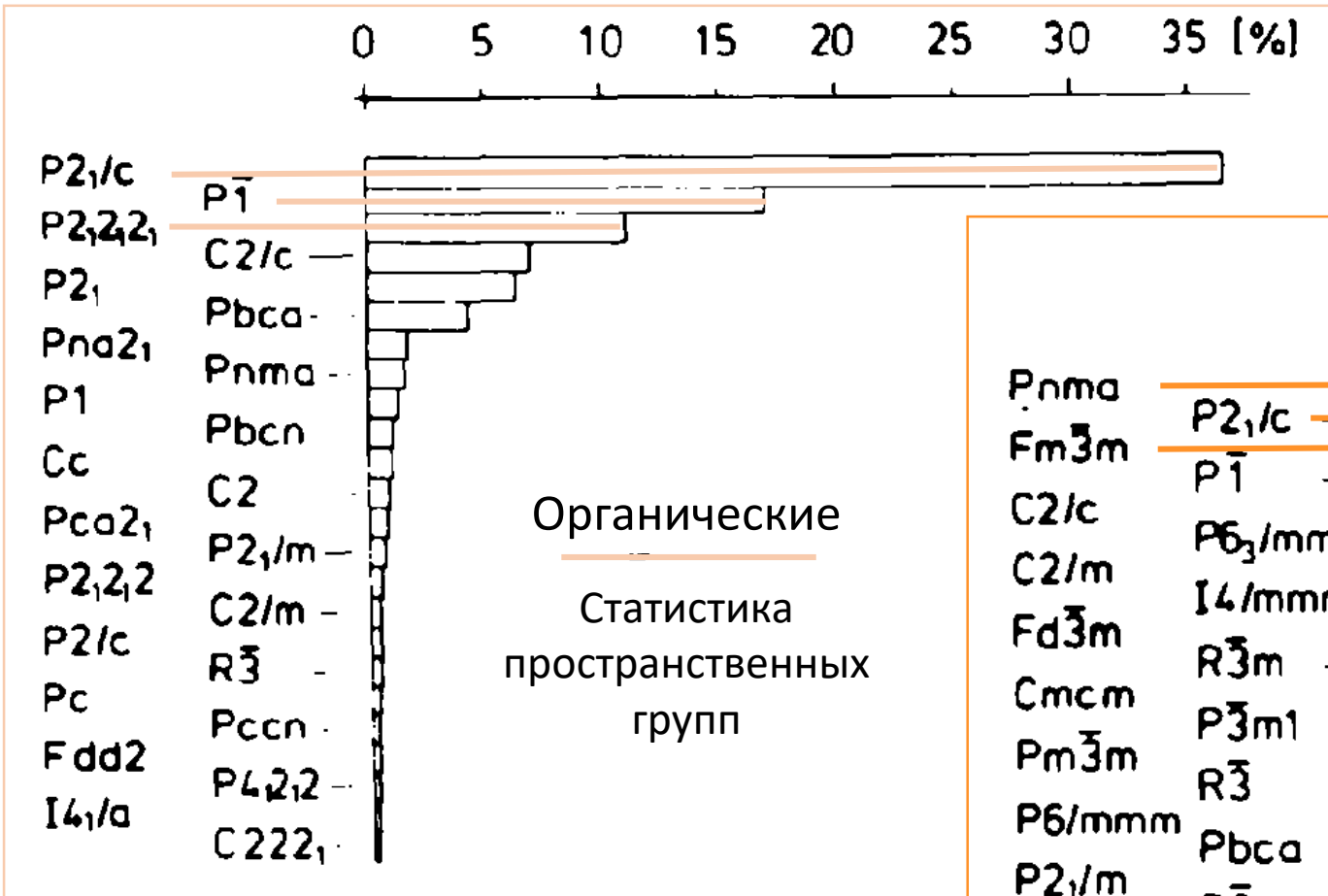
<i>a</i>	1	$\bar{1}$
<i>m</i>	2	$m$
	2/m	
<i>o</i>	222	$mm2$
	$mmm$	
<i>t</i>	4	$\bar{4}$
	4/m	422
	4mm	$\bar{4}2m$
	4/mmm	
<i>r</i>	3	$\bar{3}$
	32	3m
	$\bar{3}m$	
<i>h</i>	6	$\bar{6}$
	6/m	622
	6mm	$\bar{6}m2$
	6/mmm	
<i>v</i>	23	$m\bar{3}$
	432	$\bar{4}m$
	$m\bar{3}m$	



Статистические данные для 32 кристаллографических точечных групп, собранные по более чем 280 тыс. химическим соединениям. Неорганические (I) и органические (O) соединения имеют несколько разные распределения

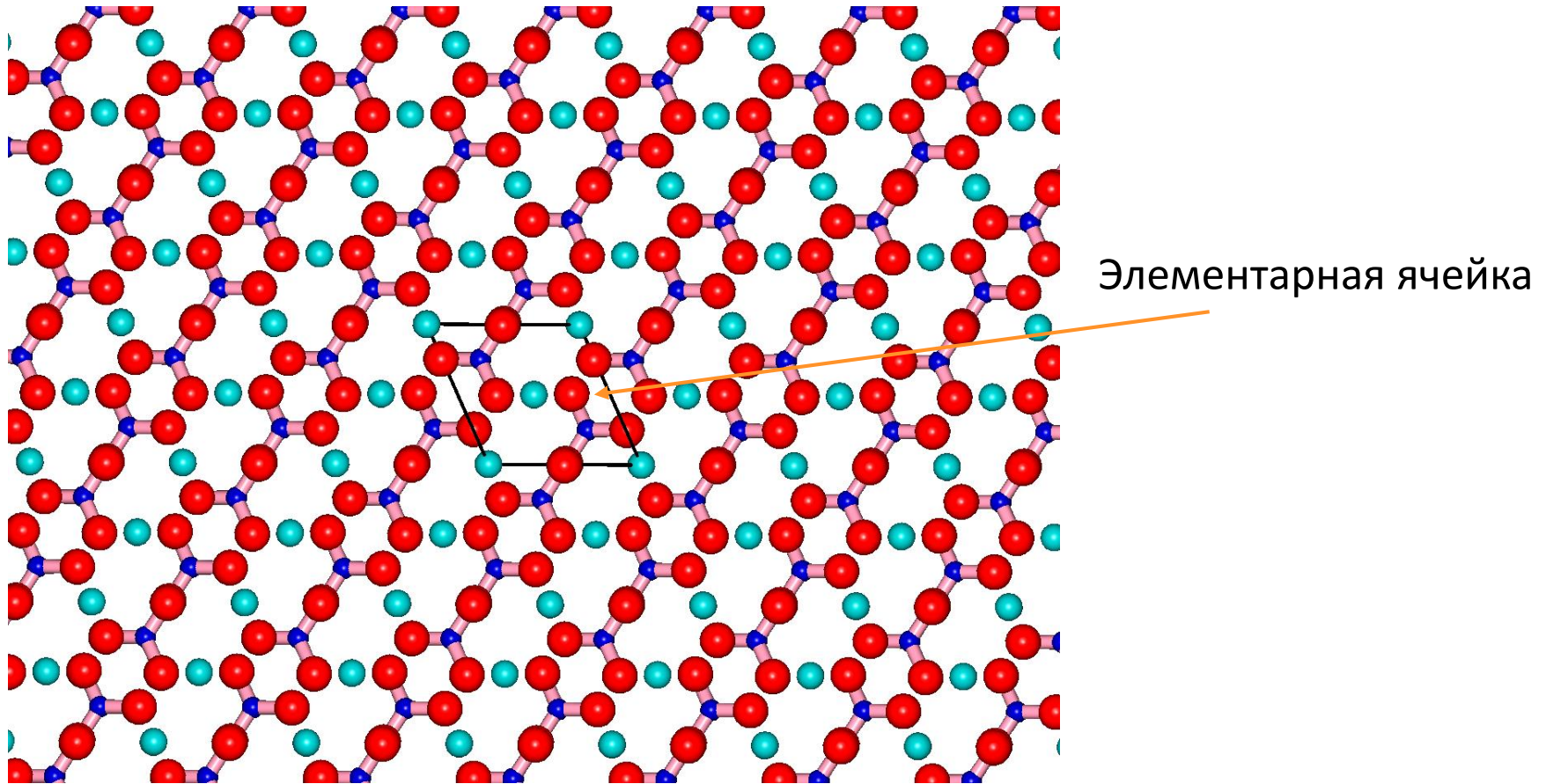
	I	O		I	O
1	0.67%	1.24%	422	0.40%	0.48%
$\bar{1}$	13.87	19.18	$4mm$	0.30	0.09
2	2.21	6.70	$\bar{4}2m$	0.82	0.34
$m$	1.30	1.46	$4/mmm$	4.53	0.69
$2/m$	34.63	44.81	6	0.41	0.22
222	3.56	10.13	$\bar{6}$	0.07	0.01
$mm2$	3.32	3.31	$6/m$	0.82	0.17
$mmm$	12.07	7.84	622	0.24	0.05
3	0.36	0.32	$6mm$	0.45	0.03
$\bar{3}$	1.21	0.58	$\bar{6}m2$	0.41	0.02
32	0.54	0.22	$6/mmm$	2.82	0.05
$3m$	0.74	0.22	23	0.44	0.09
$\bar{3}m$	3.18	0.25	$m\bar{3}$	0.84	0.15
4	0.19	0.25	432	0.13	0.01
$\bar{4}$	0.25	0.18	$\bar{4}3m$	1.42	0.11
$4/m$	1.17	0.67	$m\bar{3}m$	6.66	0.12

# Наиболее распространенные пространственные группы для органических и неорганических соединений



# Кристаллы – твердые тела с упорядоченной периодической атомной структурой

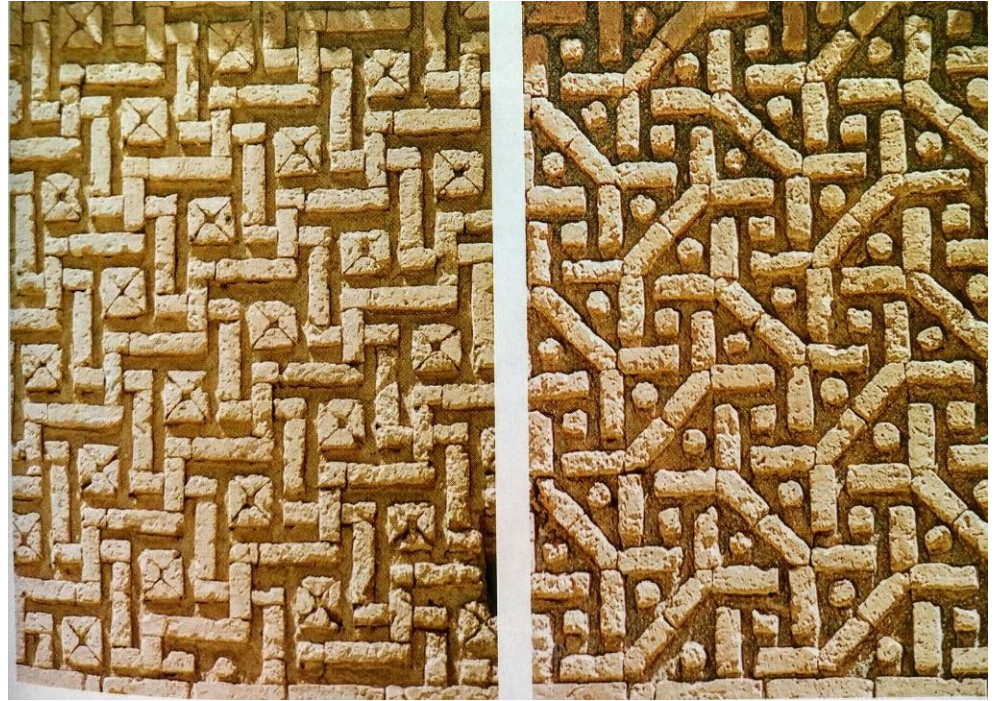
---



Структура кальцита  $\text{CaCO}_3$  – из него состоят известняк и мрамор

# Периодические и симметричные («кристаллические») узоры в искусстве

---



Сельджукские башни-гробницы в Харракане (Западный Иран) и кирпичные узоры на них  
[источник: E.Makovicky "Symmetry Through the Eyes of Old Masters" (2016)]

# Периодичность совместима только с 1, 2, 3, 4, 6-кратной симметрией

---



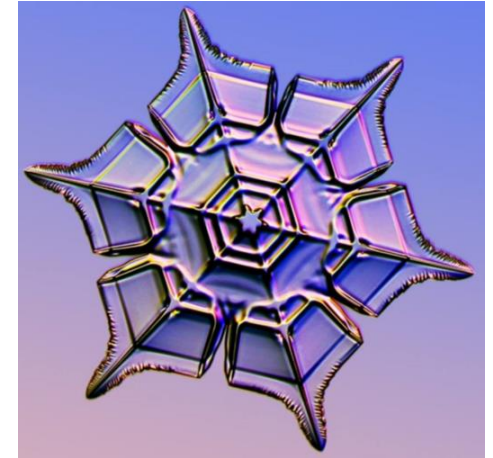
Гипс



Турмалин



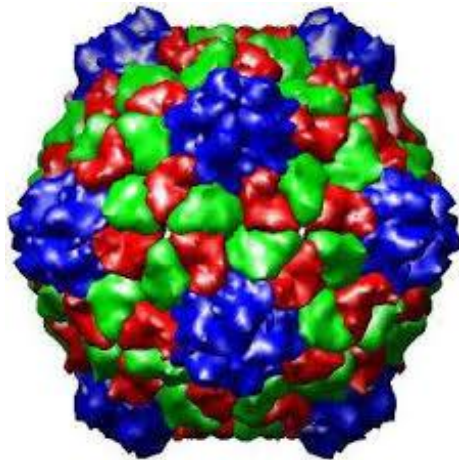
Везувиан



Лед (снежинка)

Кристаллы с двойной, тройной, четверной и шестерной симметриями

**Загадка: почему живые организмы так любят «запрещенную» пятерную симметрию?**



Икосаэдрический вирус



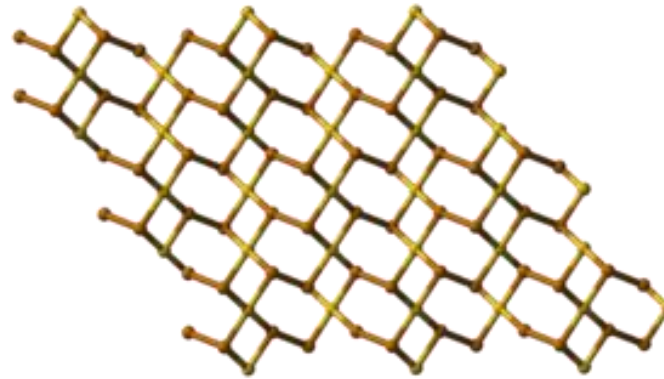
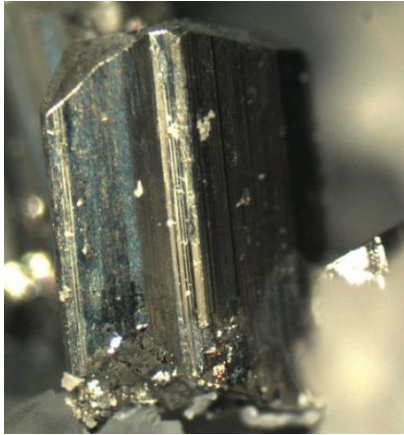
Морская звезда



Цветок яблони

# Загадка калаверита: минерал, нарушающий закон Гаюи

---



Кристалл калаверита  $\text{AuTe}_2$  и его усредненная структура

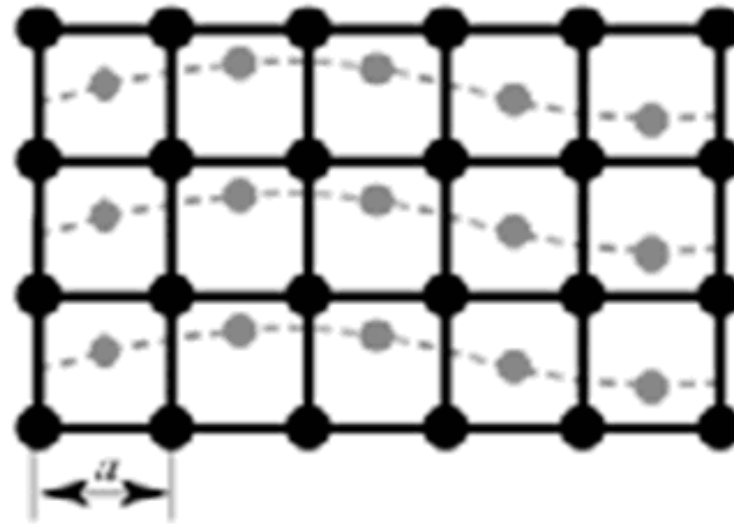
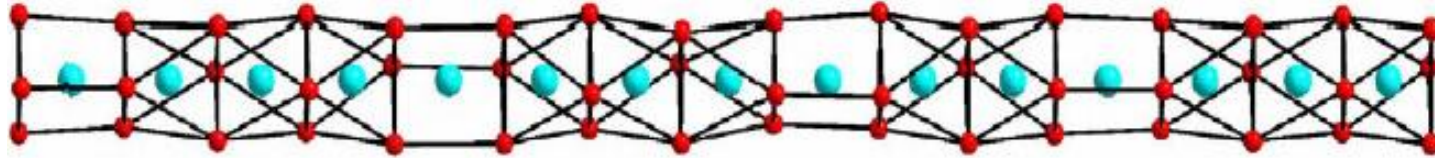


Иллюстрация несоразмерной модуляции

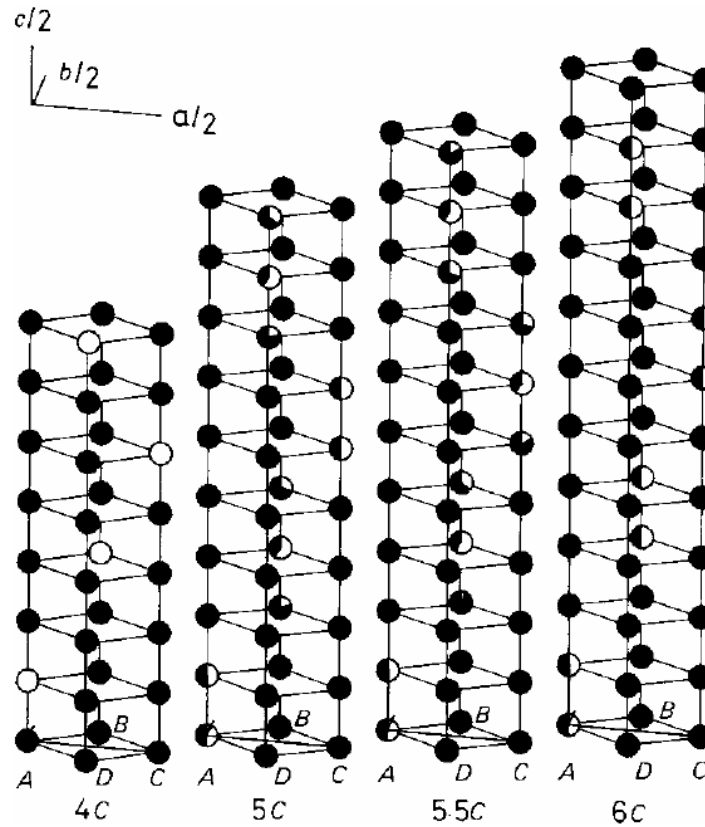


# Некоторые примеры несоизмерных фаз

---



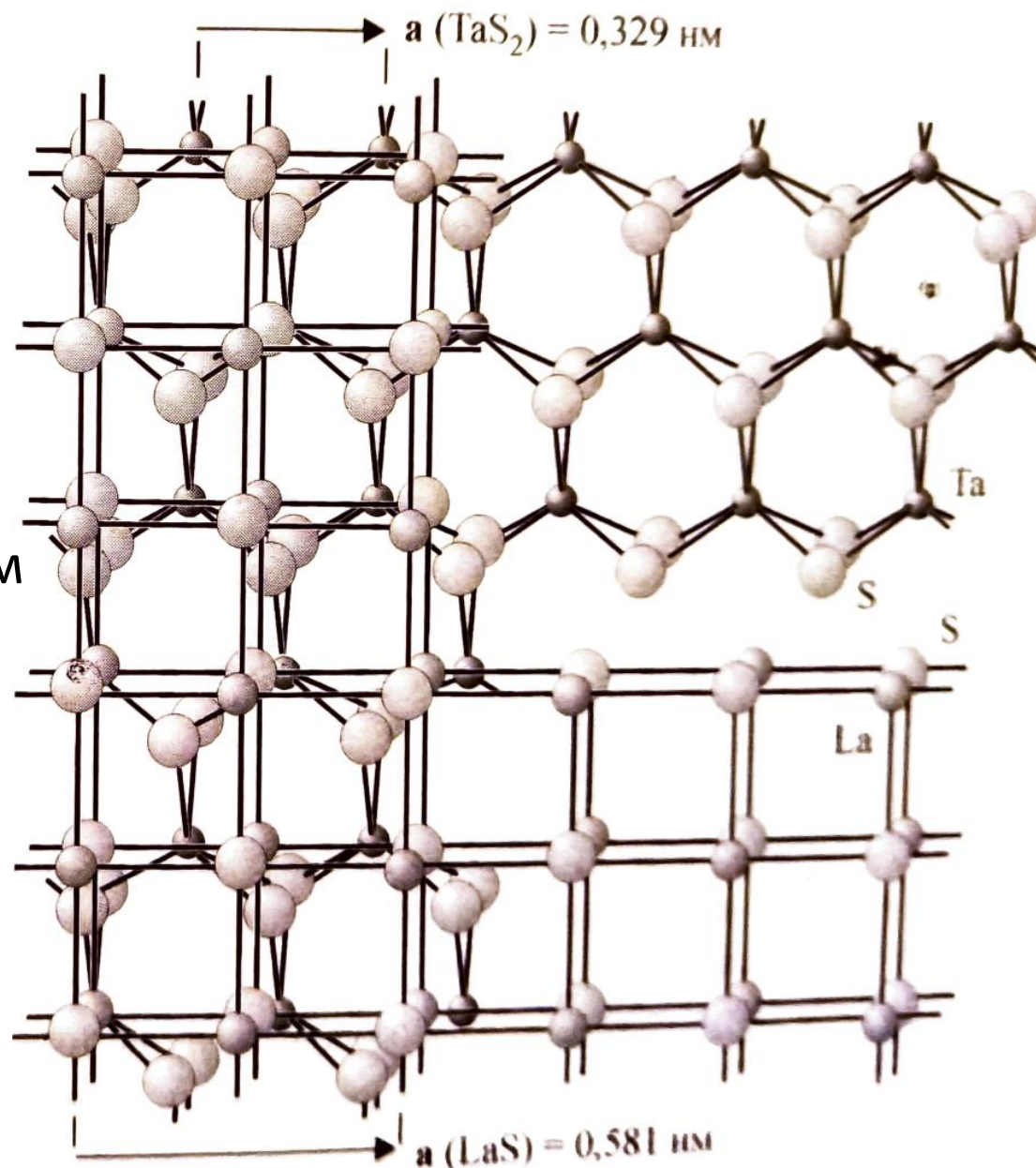
Структура  $\text{Sr}_{1.287}\text{NiO}_3$



Структура  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$

# Композитные несоизмерные фазы: на примере $(\text{LaS})_{1.14}\text{TaS}_2$

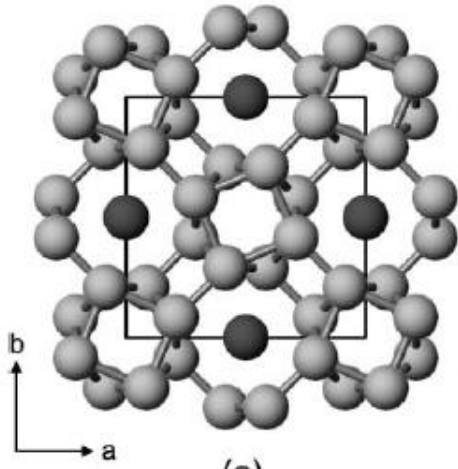
Слои  $\text{LaS}$  и  $\text{TaS}_2$  чередуются в направлении, перпендикулярном плоскости рисунка. Справа эти слои показаны отдельно.



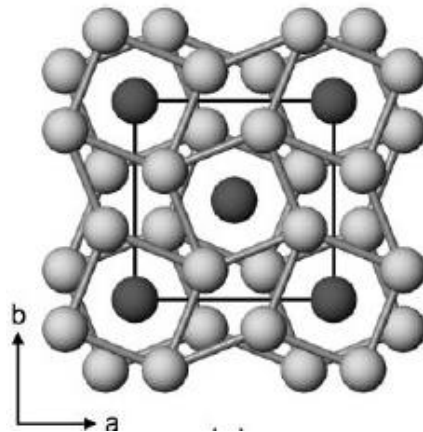
# Несоразмерные фазы во многих элементах под давлением: загадка

1																	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
<i>Na</i>	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	<i>P</i>	<b>S</b>	Cl	Ar
<b>K</b>	<i>Ca</i>	<b>Sc</b>	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	<b>Ga</b>	Ge	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Br</b>	Kr
<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	<b>Sb</b>	<b>Te</b>	<b>I</b>	Xe
<b>Cs</b>	<b>Ba</b>	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	<b>Bi</b>	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
Lanthanides		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Actinides		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

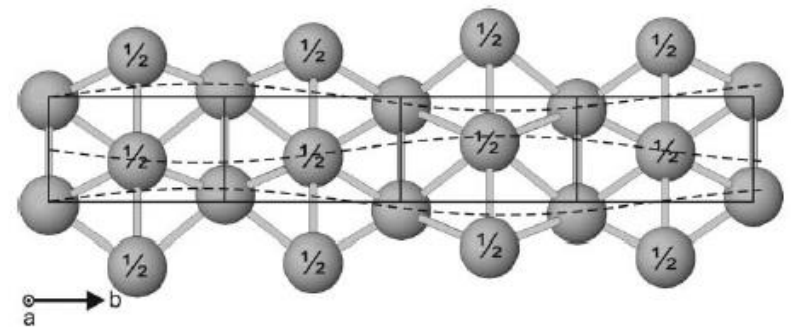
Периодическая таблица, показывающая элементы, в которых на настоящий момент найдены несоразмерные и модулированные фазы высокого давления. Элементы, отмеченные светло-серым, имеют структуры с модулированными слоями (группа 2.3), но не имеют несоразмерных фаз (Rb имеет и то, и другое). Элементы, отмеченные серым, имеют композитные несоразмерные структуры (группа 2.1). Элементы, окрашенные в тёмно-серый цвет, имеют модулированные несоразмерные структуры (группа 2.2). Элементы, выделенные курсивом, также могут быть несоразмерными структурами – Na, Ca и P. Группы пронумерованы в верхней части каждого столбца.



K-III и Rb-IV



Ba-IV



Te-III

# Открытие квазикристаллов



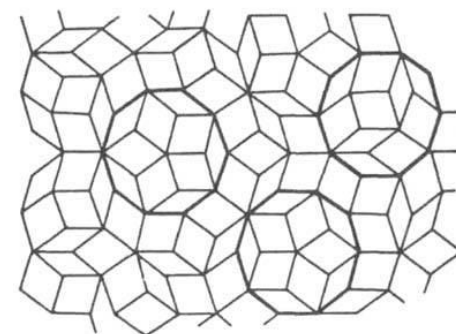
1984 – Дан Шехтман опубликовал открытие сплава  $Al_{86}Mn_{14}$  с пятерной симметрией.

Позже были открыты квазикристаллы с 8-, 10-, 12-кратной симметриями.

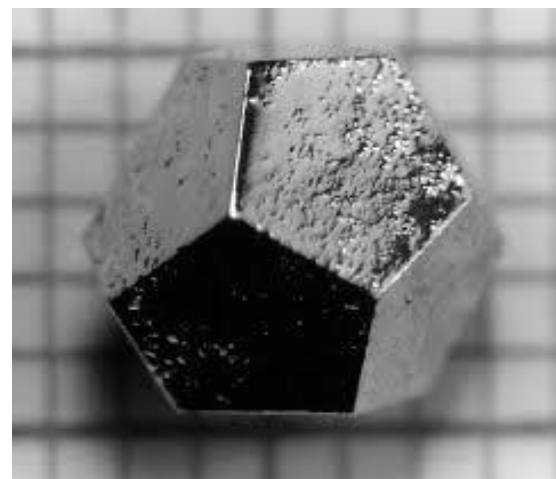
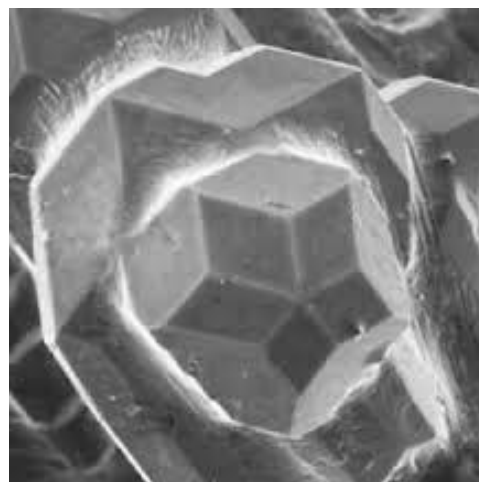
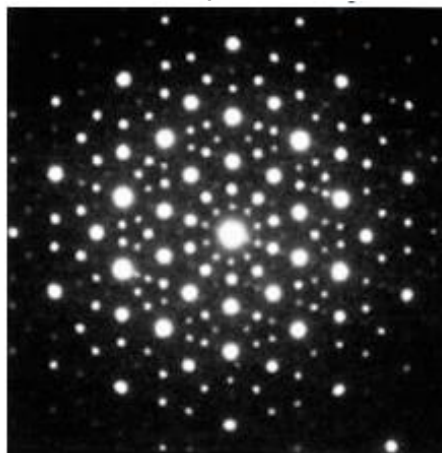
Новый класс веществ – квазикристаллы, непериодические упорядоченные твердые тела.

2011 – Нобелевская премия по химии.

2012 – Лука Бинди открыл природный квазикристалл икосаэдрит  $Al_{63}Cu_{24}Fe_{13}$



Картина электронной дифракции икосаэдрического квазикристалла



Икосаэдрит

Дифракция и внешняя форма квазикристаллов

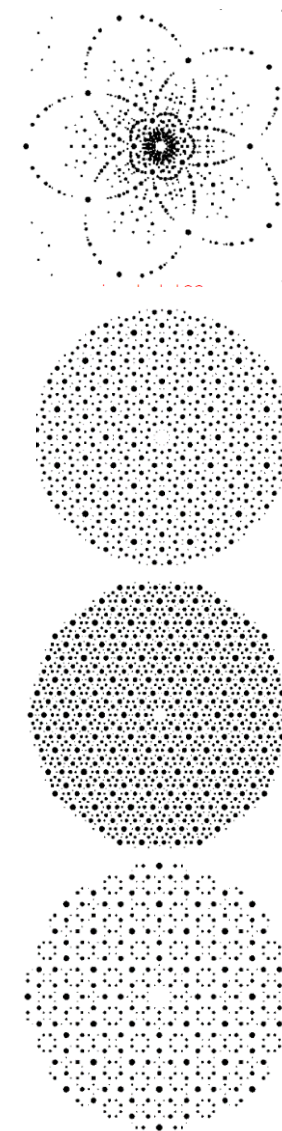
**Икосаэдрические** квазикристаллы (5-кратная симметрия: Al-Pd-Mn, Al-Cu-Fe, Ag-In-Yb, Al-Mn, Al-Mn-Si, Al-Li-Cu\*, Al-Pd-Mn\*, Al-Cu-Fe, Al-Mg-Zn, Zn-Mg-RE\* (RE=La,Ce,Nd,Sm,Gd,Dy,Ho,Y), Ti-TM (TM=Fe, Mn, Co, Ni), Nb-Fe, V-Ni-Si, Pd-U-Si) + икосаэдрические квазикристаллы с **нарушенной симметрией** (стабильный бинарный  $Cd_{5.7}Yb$ )

**Додекагональные** квазикристаллы (12-кратная симметрия:  $V_3Ni_2$ ,  $Cr_{70.6}Ni_{29.4}$ , V-Ni-Si)

**Декагональные** квазикристаллы (10-кратная симметрия: Al-Co-Ni,  $Al_5Ir$ , Al-TM (TM=Ir,Pd,Pt,Os,Ru,Rh,Mn,Fe,Co,Ni,Cr), Al-Cu-Mn, Al-Cu-Fe, Al-Cu-Ni, Al-Cu-Co\*, Al-Cu-Co-Si\*, Al-Mn-Pd\*, V-Ni-Si, Cr-Ni)

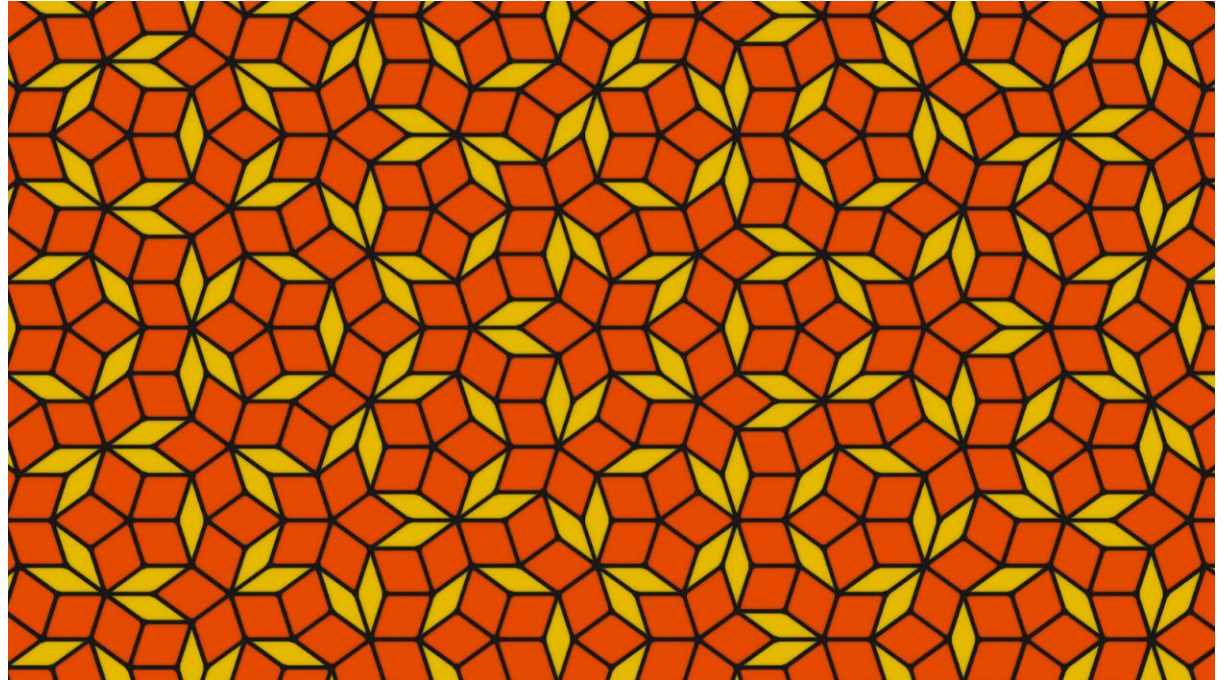
**Октагональные** квазикристаллы (8-кратная симметрия:  $Mn_4Si$ ,  $Cr_5Ni_3Si_2$ , V-Ni-Si, Mn-Si-Al, Mn-Fe-Si)

\* В этих системах есть стабильные квазикристаллические фазы [4-11]



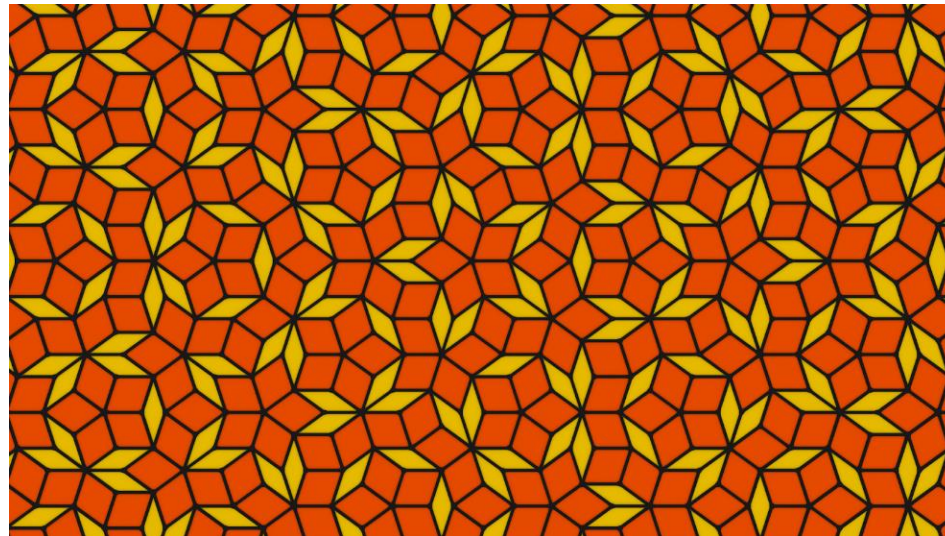
# Мозаики Пенроуза

---

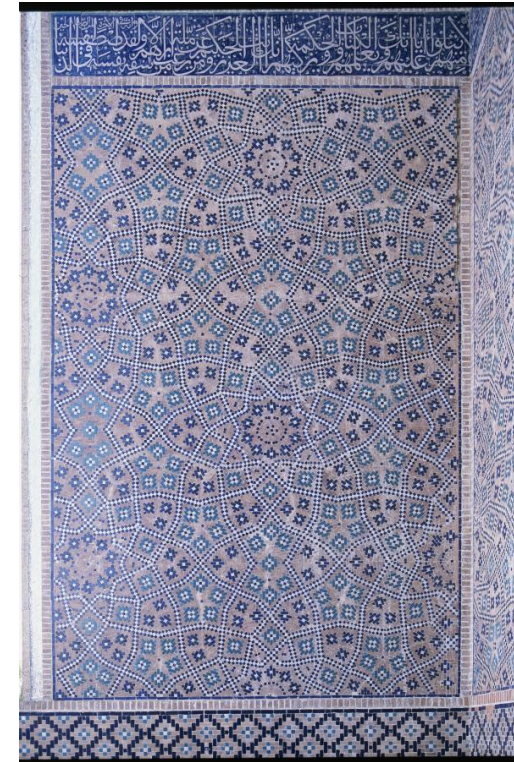


Два или три типа «элементарных ячеек»

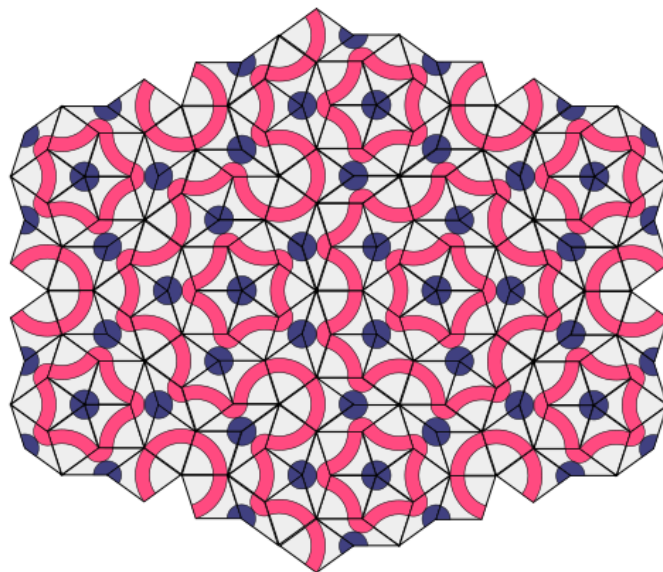
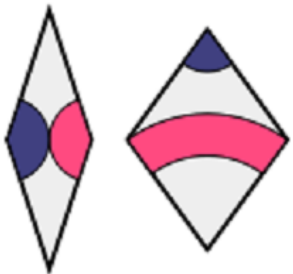
# Как сложить мозаику Пенроуза?



Два или три типа «элементарных ячеек»



Мозаика Пенроуза на мечети XV века

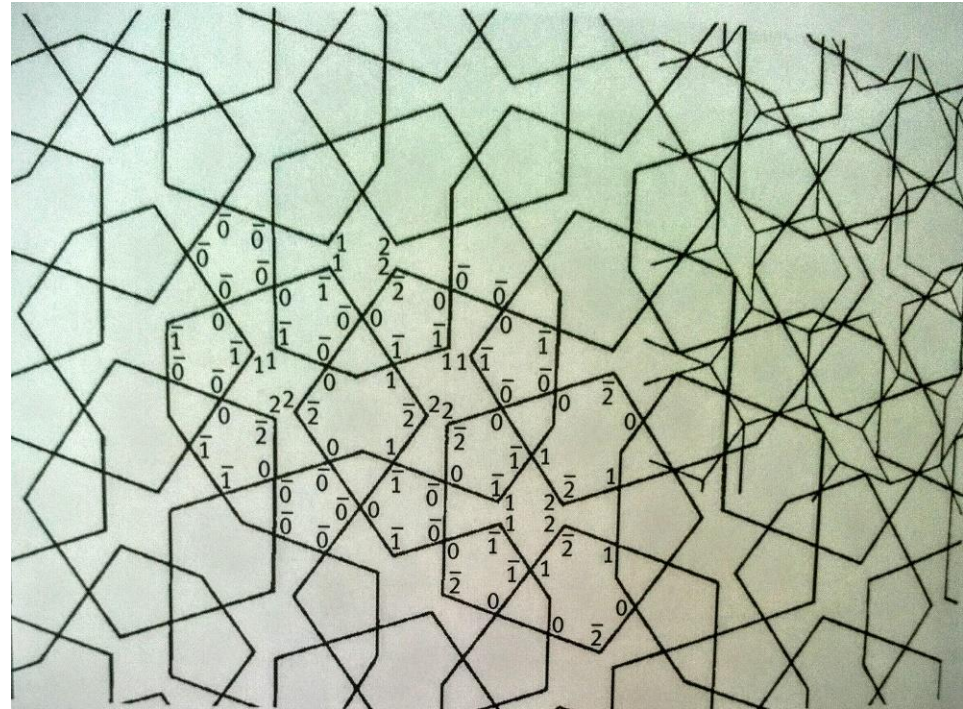
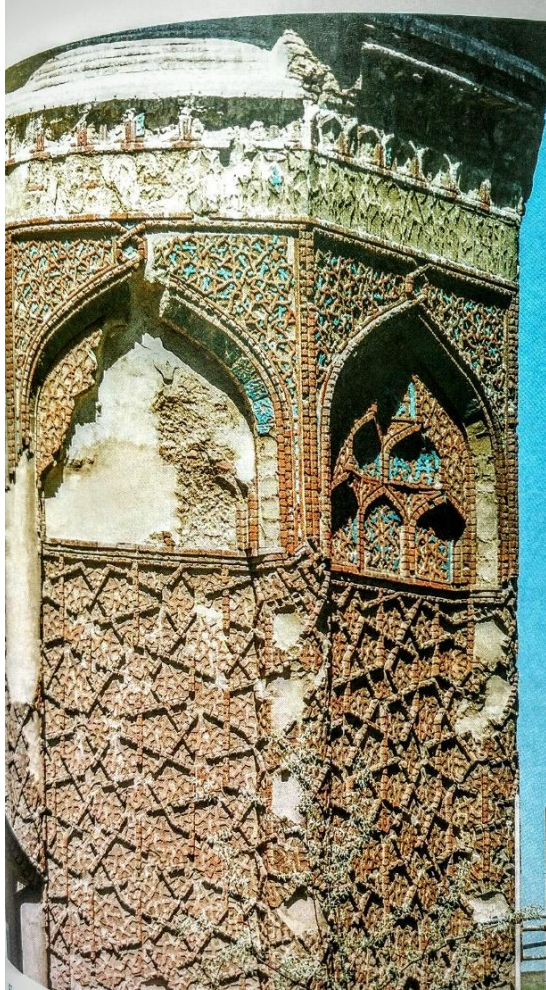


«Правила сборки»

**Загадка: как же квазикристаллы растут?**

# Квазипериодические и симметричные («квазикристаллические») узоры в искусстве

---



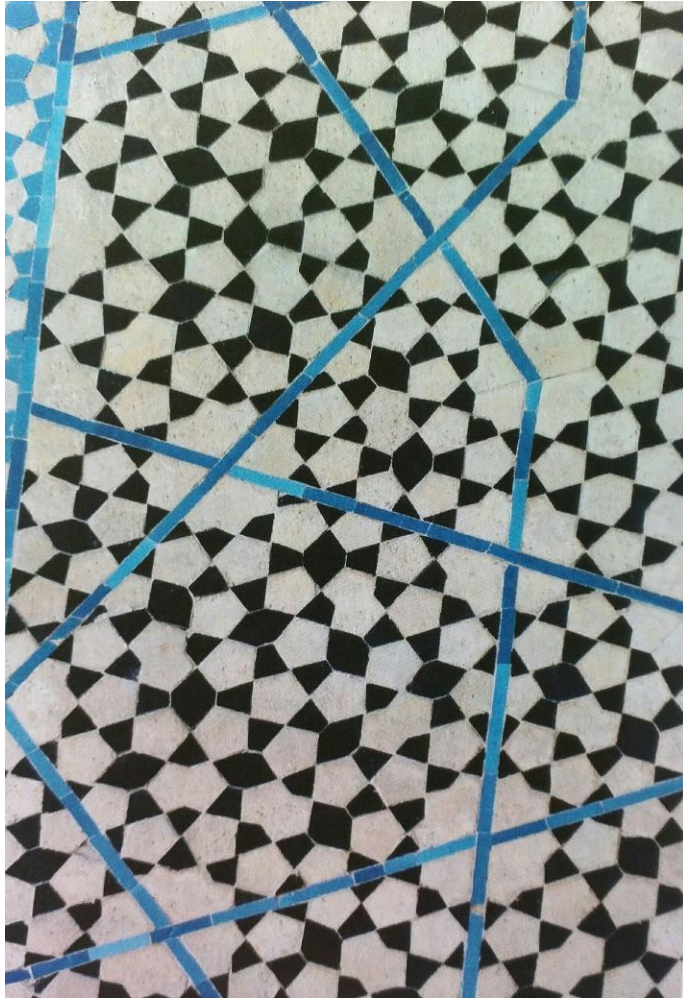
Гунбад-и-Кабуд («Голубая башня»), гробница 1196-1197 годов,  
Мераге (Северо-Западный Иран)

[E.Makovicky (2008)]



# Квазипериодические и симметричные («квазикристаллические») узоры в искусстве

---



Слева – декагональная мозаика в Мечети Джами в Исфахане (Иран)  
Справа – октагональная мозаика в Мирадор де Линдараха, Альгамбра (Испания)  
[источник: E.Makovicky “Symmetry Through the Eyes of Old Masters” (2016)]

# Основные тезисы (1)

---

- Кристаллические поверхности описываются **индексами Миллера (hkl)**.
- Полиэдрическая форма кристаллов является следствием анизотропии поверхностной энергии (**теорема Вульфа**). **Поверхностная энергия** – это мера затрат на создание поверхности.
- Кристаллографические системы координат ориентированы симметрично. Существует **6 типов систем координат** (сингоний): кубическая, тетрагональная, гексагональная (+тригональная), ромбическая, моноклинная, триклинная.
- Решетка – это система векторов трансляции. **14 решеток Браве**.
- Взаимодействие трансляций и плоскостей и осей симметрии создает **плоскости скользящего отражения и винтовые оси**.

# Основные тезисы (2)

---

- Симметрия кристаллических структур описывается **230 пространственными группами**.
- Только 1,2,3,4,6-кратные оси **совместимы** с 3D-периодичностью.
- 5, 7-кратные и более высокого порядка оси симметрии **несовместимы** с 3D-периодичностью (но совместимы с 4D, 5D, 6D).
- Аперiodические кристаллы существуют – **(1) несоизмеримые фазы, (2) квазикристаллы**. Они нарушают **закон рациональных индексов Гаюи**.
- Существуют квазикристаллы с 5, 8, 10, 12-кратными осями симметрии. Их структура описывается **мозаикой Пенроуза**. Все известные квазикристаллы – это металлические сплавы.

# Домашние задания

---

- Посмотреть 15-минутную видеолекцию

<https://www.youtube.com/watch?v=9wj37J9Netg>

- Посмотреть 15-минутную видеолекцию

<https://www.youtube.com/watch?v=c163gqgbzXLc>

- Посмотреть 15-минутную видеолекцию

<https://www.youtube.com/watch?v=hJasLLBJ9zs>

- Дана координатная система  $a = b = c = 1, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

К какой сингонии относится эта координатная система? Постройте плоскости с миллеровскими индексами (100), (001), (110), (111), (112).

- Дана координатная система  $a = b = 1, c = 2, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

К какой сингонии относится эта координатная система? Постройте плоскости с миллеровскими индексами (100), (001), (110), (111), (112).