

Точечные группы симметрии кристаллов

Hamlet

**There are more things in heaven and earth, Horatio,
Than are dreamt of in your philosophy.**

W. Shakespeare

Пастернак Борис

Гораций, много в мире есть того,
(Вариант: *Гораций, в мире много кой-чего,*)
что вашей философии не снилось.

Полевой Николай

Есть многое на свете, друг Горацио, что и не снилось нашим мудрецам.

Поплавский Виталий

Горацио, не все, что есть в природе, наука в состоянии объяснить.

Фельдман Яков

Есть многое на свете, милый мой, что и во сне не видела наука

Данилевский А.М.

На небесах и на земле есть более таких вещей, о которых вашей школьной мудрости и не снится, Горацио.

Князь К.К. Романов

Есть много в небесах и на земле такого, что нашей мудрости, Гораций, и не снилось.

Аверкиев Дмитрий

*Горацио, -- на небе
И на земле есть более вещей,
Чем нашей философии мечталось.*

Вронченко Михаил

*Есть многое в природе, друг Горацио,
Что и не снилось нашим мудрецам.*

Гнедич Петр

*Горацио, - на небе и земле
Есть многое, что и не снилось даже Науке.*

Каншин П.А.

*На небе и на земле, Гораций, есть много такого,
Что даже не снилось нашей мудрости.*

Каншин П.А.

*На небе и на земле, Гораций, есть много такого,
Что даже не снилось нашей мудрости.*

Кронберг Андрей

*Есть многое на небе и земле,
Что и во сне, Горацио, не снилось
Твоей учености.*

Лозинский Михаил

*И в небе и в земле сокрыто больше,
Чем снится вашей мудрости, Горацио.*

Морозов Михаил

*На небе и земле есть больше вещей Гораций,
Чем снилось вашей философии.*

Пешков И.В.

*На небе и в земле всего довольно,
Что философии, Горацио, не снилось.*

Радлова Анна

*Ведь много скрыто в небе и земле
Таких вещей, Горацио, что не снились
Всей вашей философии.*

Рапопорт Виталий

*Горацио, есть в этом мире вещи,
Что философии не снились и во сне.*

Россов Николай

*Есть в небесах и на земле такое,
Что нашей мудрости и не приснится.*

Сокольский А.Л.

*Горацио, что на земле и в небе
Есть более чудес, чем снилось вашей
Людской премудрости.*

Сомин Ефим

*Есть тьма чудес на небе и земле, Гораций,
Не снившихся философам твоим*

Фельдман Яков

*Есть многое на свете, милый мой,
Что и во сне не видела наука*

Чернов Андрей

*Горацио, наш мир куда чудесней,
Чем снился он философам твоим.*

Варианты без указания авторства:

*Есть многое на свете, друг Горацио,
Что человеку знать не положено.*

*Есть многое на свете, друг Горацио
Что и не снилось нашим мудрецам.*

*В мире есть много такого, друг Горацио,
Что и не снилось нашим мудрецам.*

*Есть многое на Свете, друг Горацио,
Что неизвестно нашим мудрецам.*

*На Земле и на Небе, Горацио,
Есть много всего,
Что и не снилось нашим мудрецам.*

Нелинейная поляризуемость среды

$$\hat{D}_i(\omega_3) = E_i(\omega_3) + \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j(\omega_3) + 1/2 \sum_j \sum_k \chi_{ijk}^{(2)} \hat{E}_j(\omega_1) \hat{E}_k(\omega_2)$$

$$\hat{P}_{\text{нел},i}(\omega_3) = 1/2 \sum_j \sum_k \chi_{ijk}^{(2)} \hat{E}_j(\omega_1) \hat{E}_k(\omega_2)$$

$i, j, k \rightarrow x, y, z$

Индексы: Нелинейные восприимчивости (χ_{ijk}) $i(\omega_3) \leftarrow j(\omega_1), k(\omega_2)$

Индексы: Показатели преломления (одноосные n_o, n_e , двухосные n_s, n_f)

| Одноосные | | | |
|---------------|---|---|---|
| Отрицательные | | Положительные | |
| ооо: | $o(\omega_1) + o(\omega_2) \rightarrow e(\omega_3)$ | еео: | $e(\omega_1) + e(\omega_2) \rightarrow o(\omega_3)$ |
| оее: | $o(\omega_1) + e(\omega_2) \rightarrow e(\omega_3)$ | оео: | $o(\omega_1) + e(\omega_2) \rightarrow o(\omega_3)$ |
| еое: | $e(\omega_1) + o(\omega_2) \rightarrow e(\omega_3)$ | еоо: | $e(\omega_1) + o(\omega_2) \rightarrow o(\omega_3)$ |
| Двухосные | | | |
| ssf: | | $s(\omega_1) + s(\omega_2) \rightarrow f(\omega_3)$ | |
| fsf: | | $f(\omega_1) + s(\omega_2) \rightarrow f(\omega_3)$ | |
| sff: | | $s(\omega_1) + f(\omega_2) \rightarrow f(\omega_3)$ | |

Процессы преобразования частоты

$$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$$

$\omega_1 + \omega_2$ ($\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$) - генерация суммарной частоты (ГСЧ),

$\omega_2 = \omega_1 = \omega$ ($\omega_3 = 2\omega$) - генерация второй гармоники (ГВГ),

$\omega_2 = 2\omega_1 = 2\omega$ ($\omega_3 = \omega + 2\omega = 3\omega$) - генерация третьей гармоники (ГТГ),

$\omega_1 = \omega, \omega_2 = 3\omega$ ($\omega_3 = \omega + 3\omega = 4\omega$) - генерация четвертой гармоники (ГЧГ),

$\omega_1 = 2\omega, \omega_2 = 3\omega$ ($\omega_3 = 2\omega + 3\omega = 5\omega$) - генерация пятой гармоники (ГПГ),

$\omega_1 = \omega, \omega_2 = 4\omega$ ($\omega_3 = \omega + 4\omega = 5\omega$) - генерация пятой гармоники (ГПГ),

$\omega_3 - \omega_1$ ($\omega_2 = \omega_3 - \omega_1$) - генерация разностной частоты (ГРЧ),

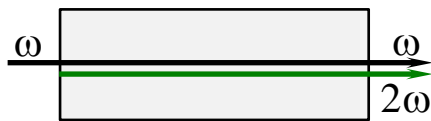
$\omega_3 - \omega_2$ ($\omega_1 = \omega_3 - \omega_2$) - генерация разностной частоты (ГРЧ).



ГСЧ



ГРЧ



ГВГ



ГТГ

Законы сохранения

$$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$$

$$\omega_3 > \omega_2 \geq \omega_1$$

ГВГ, ГТГ, ГСЧ, ... $h\omega_3 = h\omega_1 + h\omega_2$

$$\mathfrak{E}_3 = \mathfrak{E}_1 + \mathfrak{E}_2$$

$$N_1 h\omega_1 + N_2 h\omega_2 \rightarrow N_3 h\omega_3 \quad \mathfrak{E}_i = N h\omega_i$$

при $N_3 = N_1 = N_2 = N$

$$\mathfrak{E}_3 = \mathfrak{E}_1 + \mathfrak{E}_2$$

- Сохранение энергии

Отношение энергий входного излучения $\mathfrak{E}_1 / \mathfrak{E}_2 = \omega_1 / \omega_2 = \lambda_2 / \lambda_1$

ГРЧ: $N_3 h\omega_3 \rightarrow N_1 h\omega_1 + N_2 h\omega_2 \quad N_3 = N_2 = N_1$

ГРЧ: $N h\omega_1 = N h\omega_3 - (h\omega_2)$

ГРЧ: $N h\omega_2 = N h\omega_3 - (h\omega_1)$

$$\Delta \bar{k} = \bar{k}_3 - \bar{k}_2 - \bar{k}_1$$

- Фазовый синхронизм (сохранение импульса)

$$n_3 / \lambda_3 = n_1 / \lambda_1 + n_2 / \lambda_2$$

$$\mathbf{n}_3 \omega_3 = \mathbf{n}_1 \omega_1 + \mathbf{n}_2 \omega_2$$

Свойства тензора нелинейной восприимчивости

1. Перестановка индексов

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)}$$

В соответствии с международной конвенцией, принятой для упорядочения теоретических и экспериментальных данных (Шен, 1989; Сухоруков, 1988).

$$\chi_{ijk}^{(2)} = 2d_{ijk}$$

Из перестановки индексов – переход к 2-х индексному обозначению:

| | <i>i</i> | <i>j</i> | <i>k</i> |
|----------|----------|----------|----------|
| <i>i</i> | 1 | 6 | 5 |
| <i>j</i> | | 2 | 4 |
| <i>k</i> | | | 3 |

$$d_{ijk} \rightarrow d_{ij}, \quad i=1..3, \quad j=1..6$$

$$d_{ij} = d_{ijk} = \begin{vmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{vmatrix}$$

Свойства тензора нелинейной восприимчивости

2. Условие симметрии Клейнмана (перестановка всех индексов)

$(\chi_{ijk}^{(2)}, d_{ij}$ – отсутствие дисперсии)

$$d_{ij} = \text{const}$$

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)} = \chi_{kij}^{(2)} = \chi_{jik}^{(2)} = \chi_{kji}^{(2)} = \chi_{kji}^{(2)}$$

$$d_{12} = d_{26}, \quad d_{13} = d_{35}, \quad d_{14} = d_{25} = d_{36}, \quad d_{15} = d_{31}, \quad d_{16} = d_{21}, \quad d_{24} = d_{32}$$

Ограничение применения – при генерации разностных частот ($\lambda_1 \ll \lambda_2, \lambda_3$)

Формирование ТГц излучения при генерации разностных частот.

λ_2, λ_3 - видимый, ближний ИК, средний ИК диапазоны.

λ_1 - 50 ... 1000 мкм

λ_2, λ_3 - электронная поляризуемость, λ_1 - ионная поляризуемость



Правило Миллера

$$\Delta_{ijk} = \frac{\chi_{ikj}^{(2)}[-\omega_3, \omega_2, \omega_1]}{\chi_{ii}^{(1)}(\omega_3)\chi_{jj}^{(1)}(\omega_1)\chi_{kk}^{(1)}(\omega_2)}$$

$$\chi_{ikj}^{(2)}[-\omega_3, \omega_2, \omega_1] = \Delta_{ijk}\chi_{ii}^{(1)}(\omega_3)\chi_{jj}^{(1)}(\omega_1)\chi_{kk}^{(1)}(\omega_2)$$

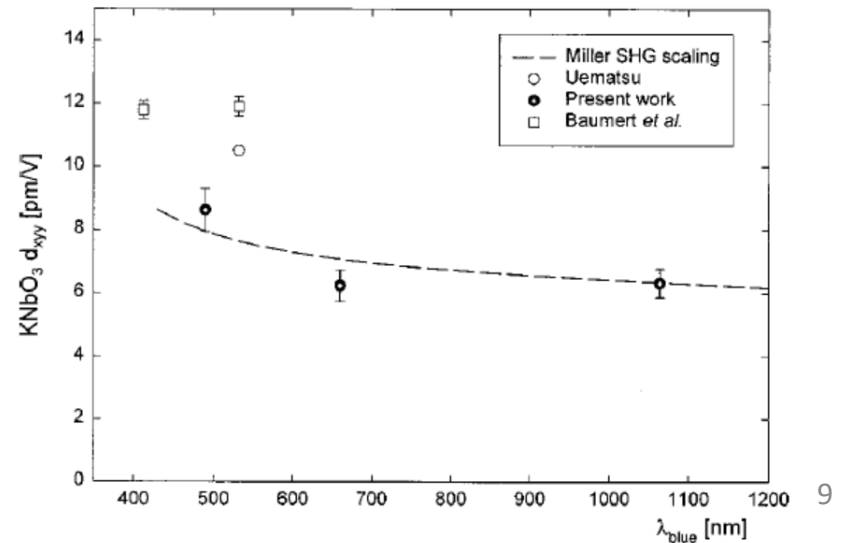
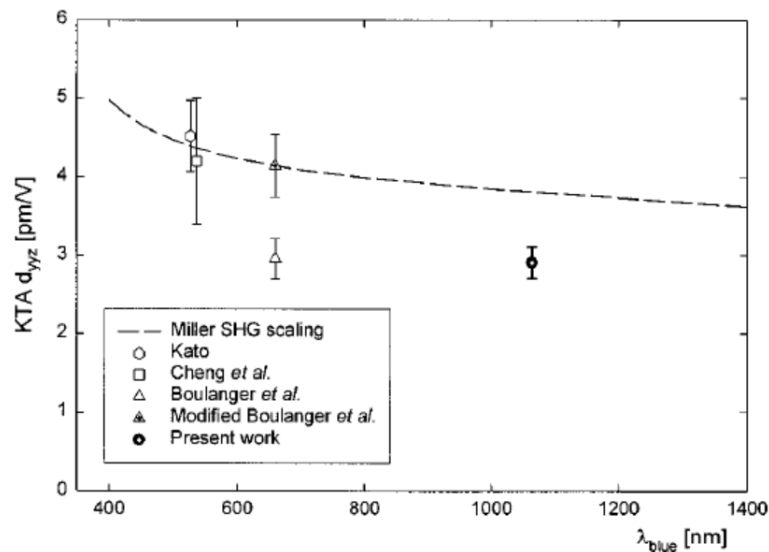
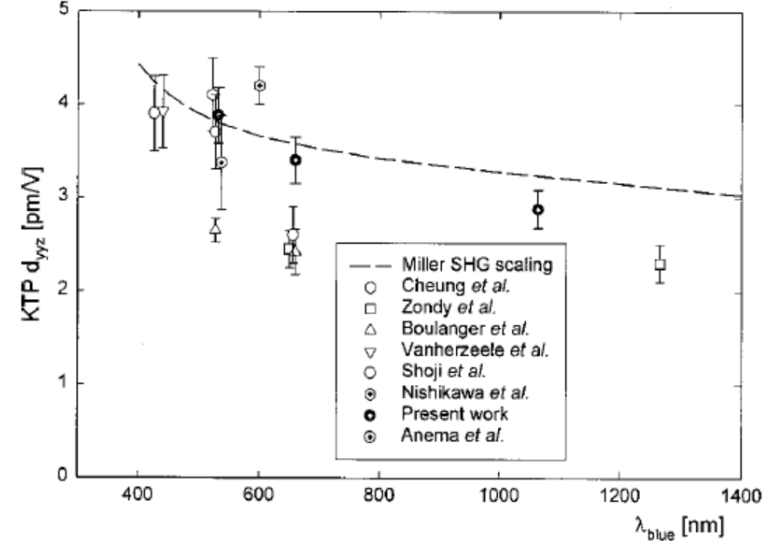
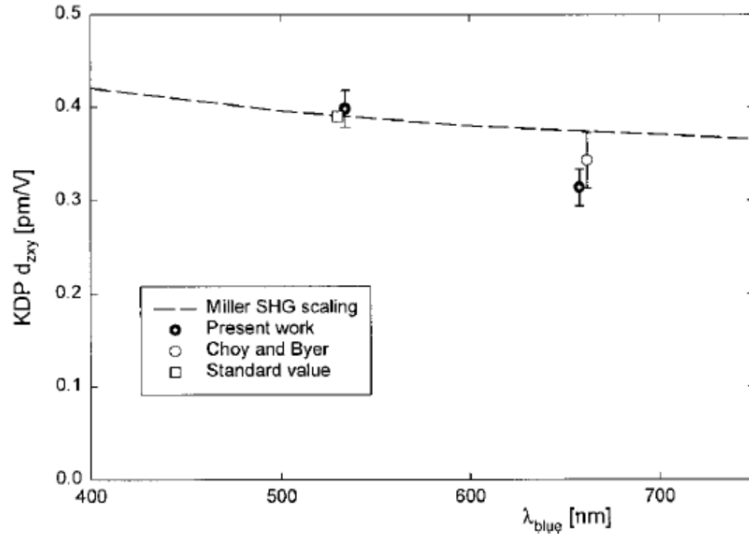
$\chi_{ii}^{(1)}(\omega_i) = n_i^2 - 1$ - элементы тензора линейной восприимчивости,

$$\Delta_{ijk} = \textit{const.}$$

R. C. Miller. Optical second harmonic generation in piezoelectric crystals. Appl. Phys. Lett., 1964, v.5, N1, p.17–19. – эмпирическое наблюдение

Правило Миллера

W.J. Alford, A.V. Smith. Wavelength variation of the second-order nonlinear coefficients of KNbO_3 , KTiOPO_4 , KTiOAsO_4 , LiNbO_3 , LiIO_3 , $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, KH_2PO_4 , and LiB_3O_5 crystals: a test of Miller wavelength scaling. *JOSA, B*, 2001, v.18, N4, p.524-533.



Интегральные параметры

Задачи – определить интегральные параметры, определяющие процесс преобразования частоты.

| | | Одноосные | Двухосные |
|--------------------------------------|---|--|--|
| Показатели преломления | $n_i: n_x, n_y, n_z \rightarrow n_j(n_i, \varphi, \theta, \lambda_i)$ | $n_e(n_i, \theta, \lambda_i)$ $n_o(n_x, \lambda_i)$ | $n_s(n_i, \varphi, \theta, \delta, \lambda_i)$ $n_f(n_i, \varphi, \theta, \delta, \lambda_i)$ |
| Коэффициент эффективной нелинейности | $\chi_{ijk}^{(2)} \rightarrow d_{\text{eff}}(\chi_{ijk}^{(2)}, \varphi, \theta, \lambda_i)$ | $d_{\text{eff}}(\chi_{ijk}^{(2)}, \varphi, \theta, \lambda_i)$ | $d_{\text{eff}}(\chi_{ijk}^{(2)}, \varphi, \theta, \delta, \lambda_i)$ |

Кристаллография

Кристаллография — наука о кристаллах, их структуре, возникновении и свойствах.

Она тесно связана с минералогией, физикой твёрдого тела и химией. Исторически кристаллография возникла в рамках минералогии, как наука, описывающая идеальные кристаллы.

Задача кристаллографии - **изучение строения, физических свойств кристаллов**, условий их образования, разработка методов исследования и определения вещества по кристаллической форме, физическим особенностям и т.п.

Подразделяют кристаллографию на:

физическую кристаллографию (изучает физические свойства кристаллов — механические, **тепловые, оптические**),

геометрическую кристаллографию (изучает формы кристаллов),

кристаллогенез (изучает образование и рост кристаллов),

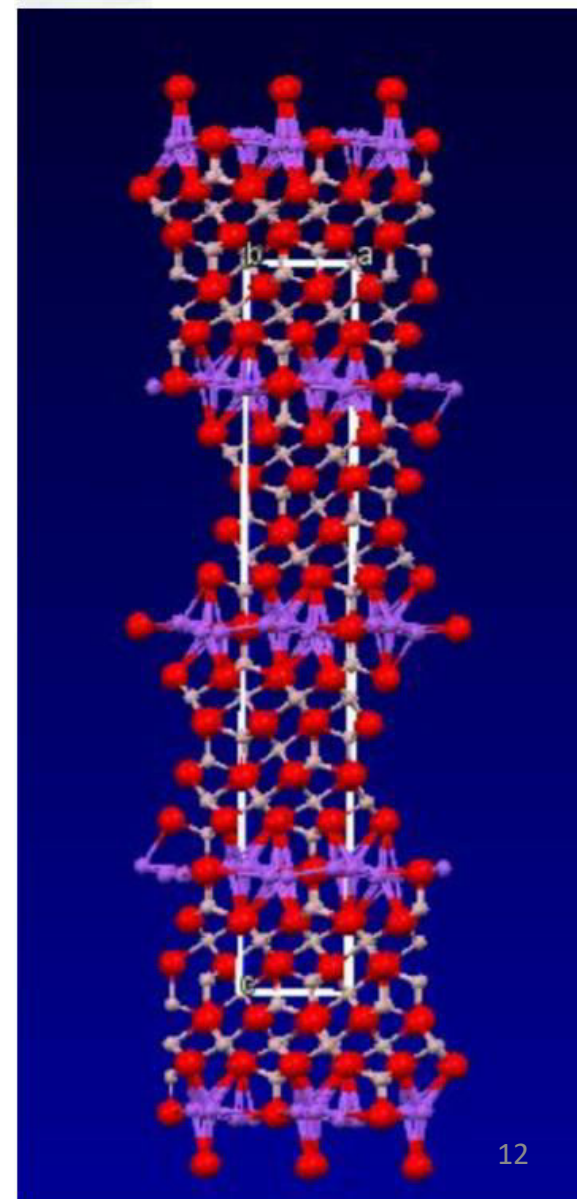
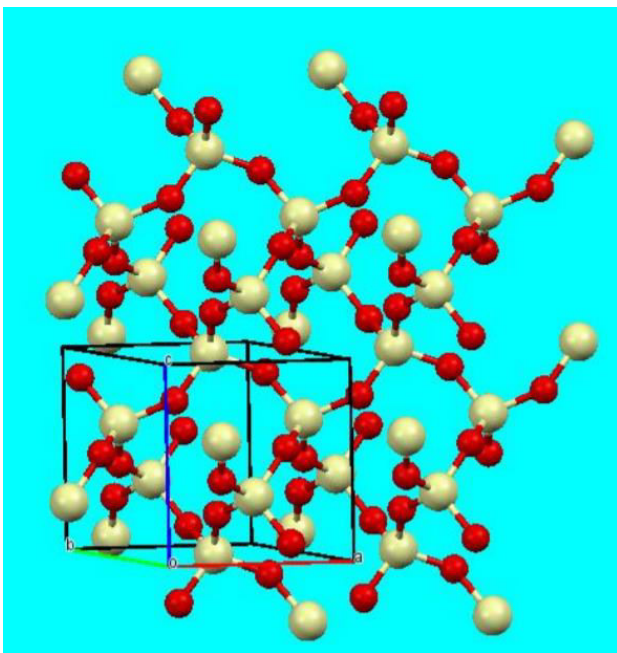
кристаллохимию (**изучает связь между химическим составом вещества и его физическими и химическими свойствами**).

Кристаллохимия

Кристаллохимия — наука о кристаллических структурах и их связи с природой вещества.

Кристаллохимия изучает пространственное расположение и химическую связь атомов в кристаллах, а также *зависимость физических и химических свойств кристаллических веществ от их строения*.

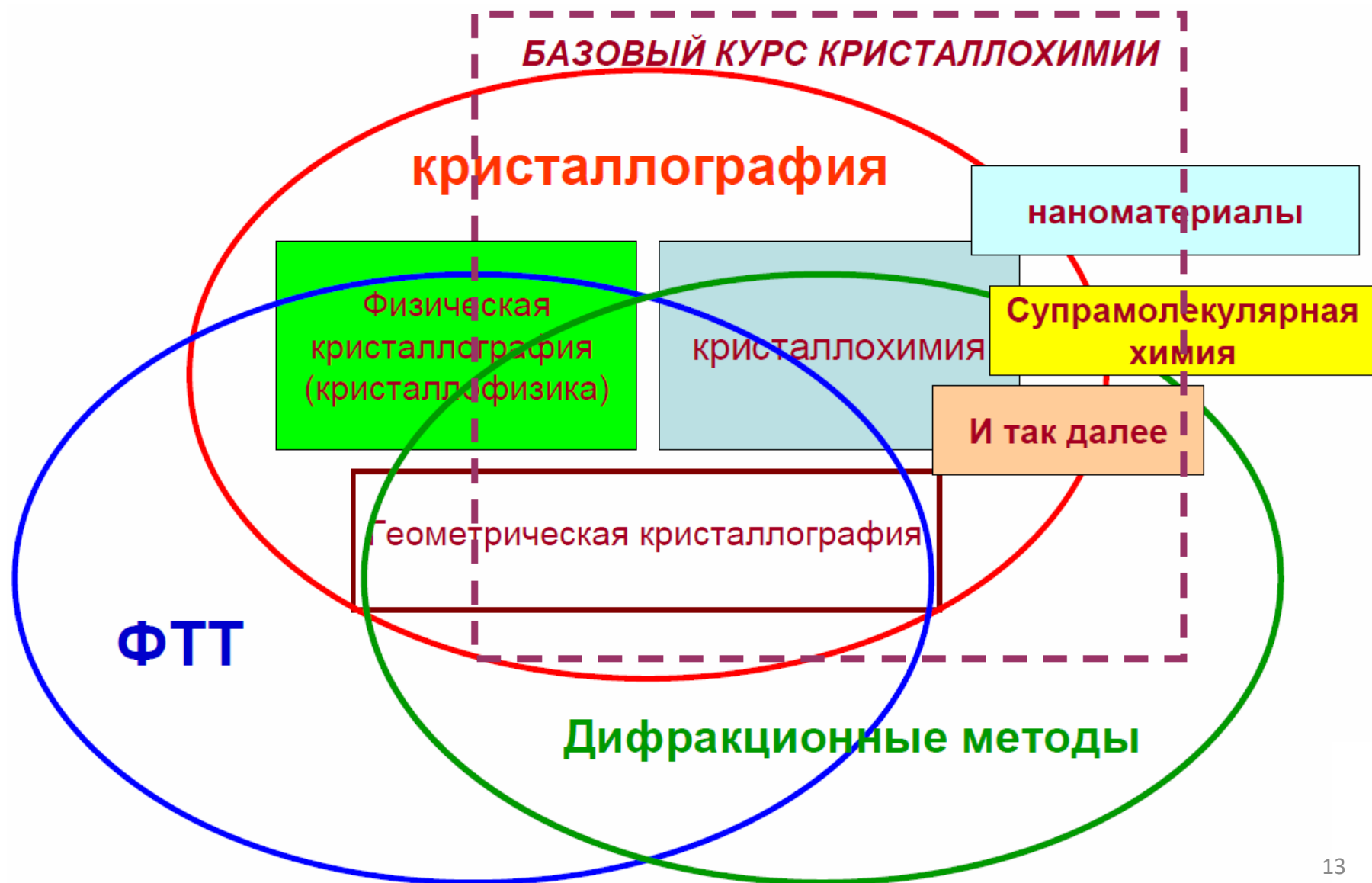
Будучи разделом химии, кристаллохимия тесно связана с кристаллографией



Ю.Л.Словохотов

Кристаллохимия (строение кристаллических веществ и материалов)

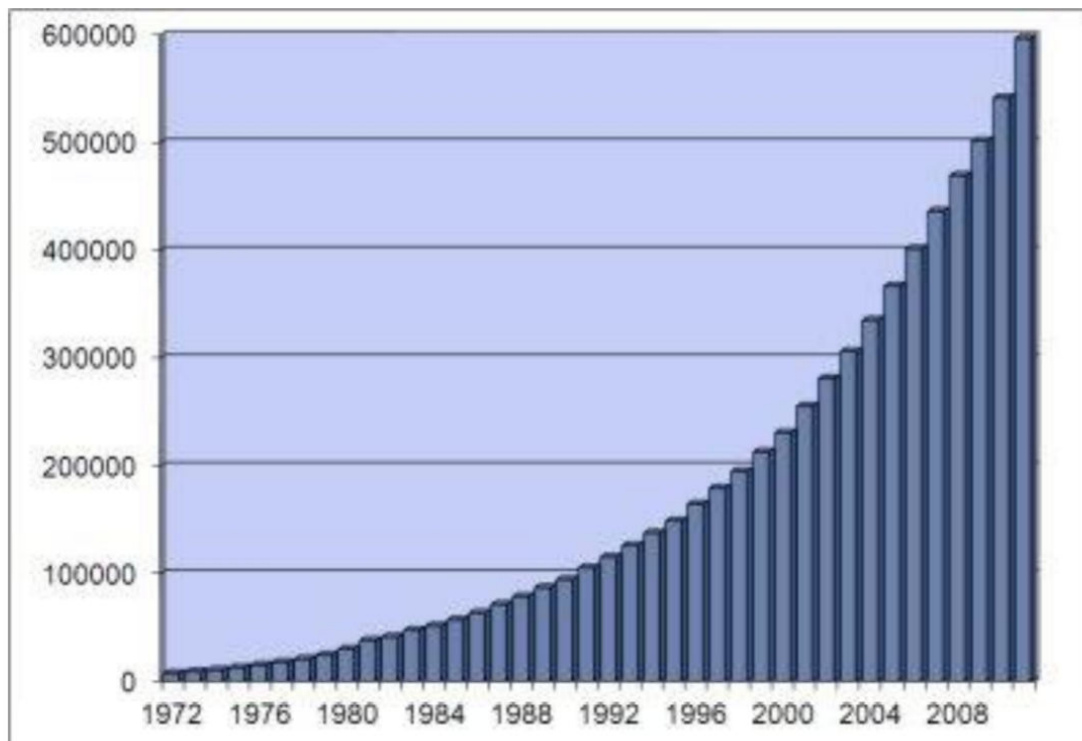
Лекции для студентов химического факультета МГУ



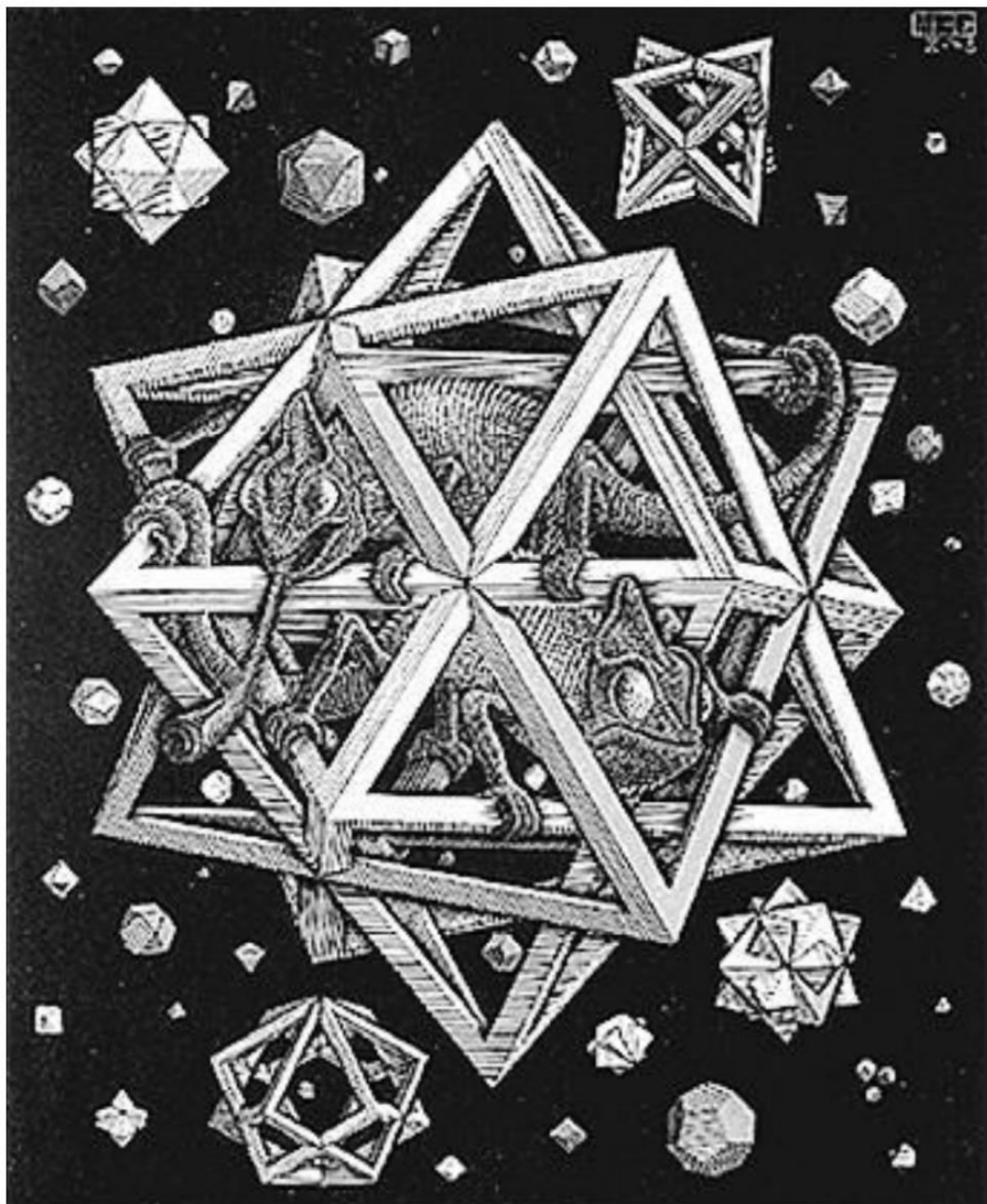
Cambridge Structural Database (CSD),
или Кембриджский банк структурных данных (КБСД)
основан в 1965 г.

| | | | | | | |
|--------------|------|-------|--------|--------|--------|--------|
| Год | 1970 | 1983 | 1990 | 2001 | 2009 | 2016 |
| кол-во стр-р | 9000 | 50000 | 100000 | 250000 | 500000 | 850000 |

Рост числа структур в CSD



Что нравится кристаллографам



Кристаллофизика

Кристаллофизика — физическая кристаллография (раздел молекулярной физики/кристаллографии), **изучает физические свойства кристаллов и кристаллических агрегатов (в связи с их строением), изменение этих свойств под влиянием различных воздействий.**

Исследует закономерности таких явлений как: двойное лучепреломление и вращение плоскости поляризации света, прямой и обратный пьезоэффекты, электро-оптический эффект, генерация световых гармоник ...

В отношении многих физических свойств дискретность решётчатого строения кристалла не проявляется, и кристалл можно рассматривать как однородную, но анизотропную среду.

Понятие однородности среды означает рассмотрение физических явлений в объёмах, значительно превышающих некоторый характерный для данной кристаллической среды объём: объём элементарной ячейки для монокристалла, средний объём кристаллита для кристаллических агрегатов (металлов в поликристаллической форме, горных пород, и т. д.).

Анизотропность среды означает, что её свойства изменяются с изменением направления, но одинаковы в направлениях, эквивалентных по симметрии.

Кристаллофизика непосредственно связана с кристаллохимией.

<https://ru.wikipedia.org> - **Сингония**

В литературе существует путаница всех трёх понятий — **сингонии** (*crystal family*), **кристаллической системы** (*crystal system*)-и **системы решётки**, которые часто используются как синонимы.

В книге «Основы кристаллографии» авторы используют термин «Сингония решётки» (*По симметрии узлов пространственные решетки могут быть разделены на семь категорий, называемых сингониями решеток*). У тех же авторов сингонии называются системами (*Наиболее установившейся классификацией групп является их разделение на шесть систем по признаку симметрии комплексов граней*).

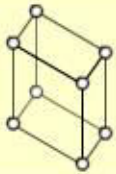
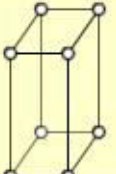
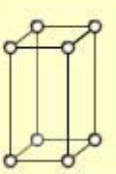
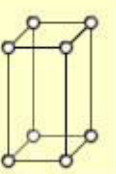
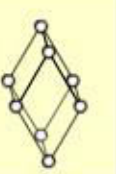
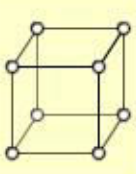
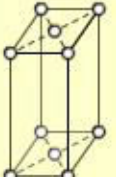
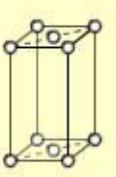
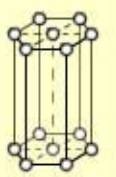
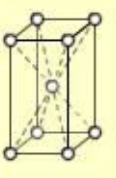

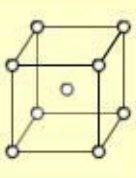
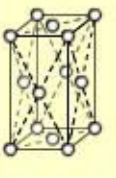
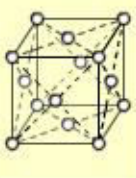
Сингония: классификационное подразделение кристаллов по признаку симметрии элементарной ячейки кристалла, характеризуется соотношениями между ее ребрами и углами.

Сингония: За координатные оси выбираются оси симметрии кристалла, а при их отсутствии — ребра кристалла.

Кристаллическая система:

Разбиение на кристаллические системы выполняется в зависимости от набора элементов симметрии, описывающих кристалл.

Решетки Браве

| Сингония Тип решетки | Три- клинная | Моно- клинная | Ромби- ческая | Тетра- гональная | Триго- нальная (ромбозд- рическая) | Гексаго- нальная | Куби- ческая |
|----------------------------|---|---|--|---|---|---|--|
| Примитивный |  |  |  |  |  | |  |
| Базоцентри- рованный | |  |  | | |  | |
| Объемноцен- трированный | | |  |  | | |  |
| Гранецентри- рованный | | |  | | | |  |

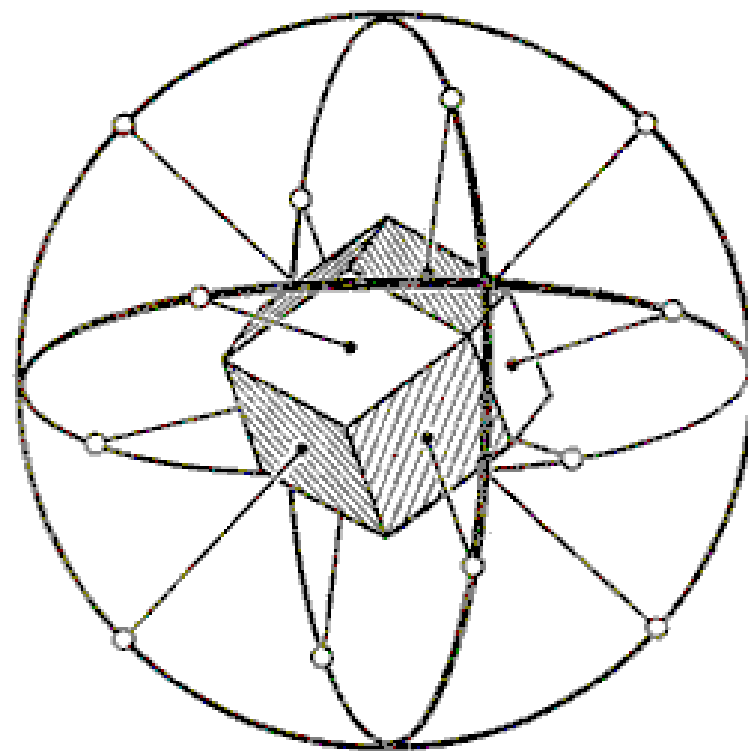
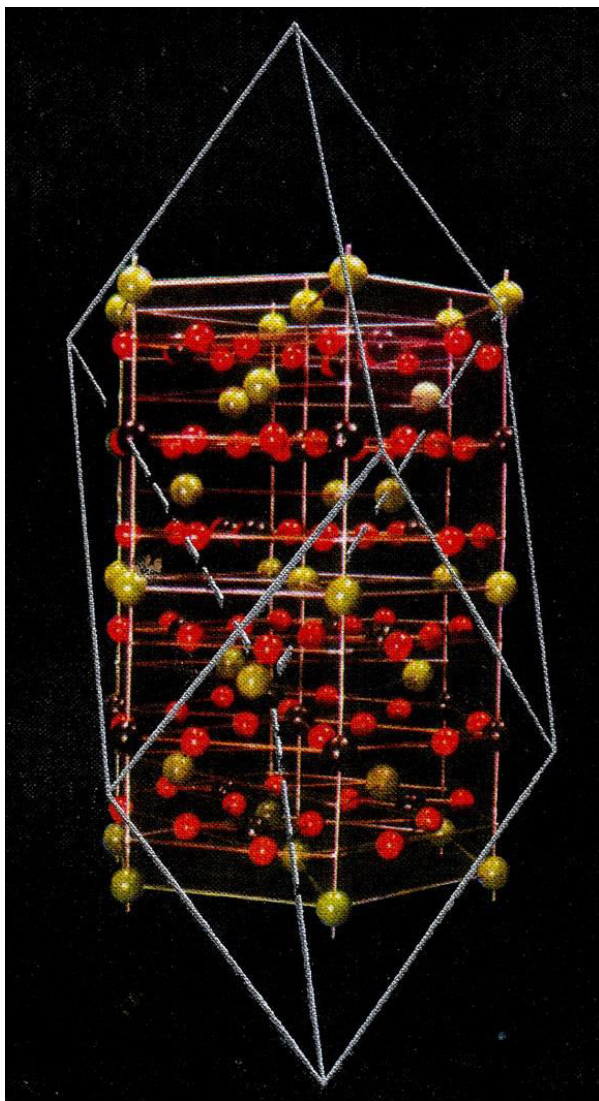
Решетка Браве - математическая модель, отражающая трансляционную симметрию кристалла. Все многообразие кристаллов может быть описано с помощью 14 типов кристаллических решеток. Их принято группировать в семь систем – **сингоний**, различающихся видом элементарной ячейки: триклинную, моноклинную, ромбическую, тетрагональную, тригональную, гексагональную и кубическую.



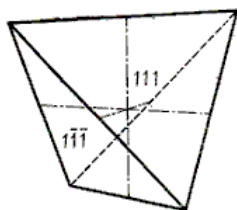
Современное определение кристаллической системы (применимое не только к обычным трёхмерным группам, но и для пространств любых размерностей) **относит точечные группы** (и производные от них пространственные группы) **к одной кристаллической системе, если эти группы могут комбинироваться с одними и теми же типами решёток Браве.**

Например, группы $mm2$ и 222 обе принадлежат ромбической системе, так как для каждой из них существуют пространственные группы со всеми типами ромбической решётки ($Pmm2$, $Cmm2$, $Imm2$, $Fmm2$ и $P222$, $C222$, $I222$, $F222$), в то же время группы 32 и 6 не принадлежат одной кристаллической системе, так как для группы 32 допустимы примитивная и дважды-центрированная гексагональные ячейки (группы $P321$ и $R32$), а группа 6 комбинируется только с примитивной гексагональной ячейкой (есть группа $P6$, но не существует $R6$).

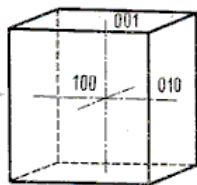
Оси и плоскости симметрии



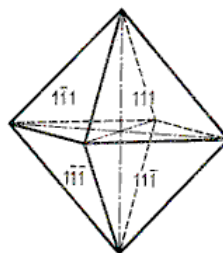
Простые формы высшей категории



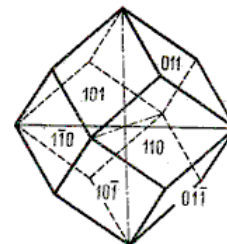
Тетраэдр



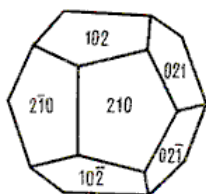
Куб



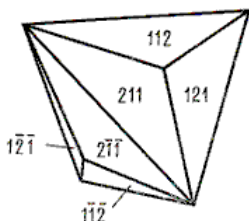
Октаэдр



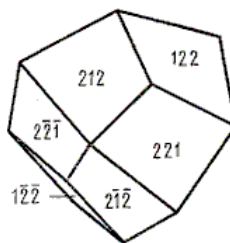
Ромбический
додекаэдр



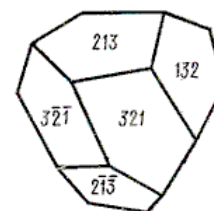
Пентагондодекаэдр



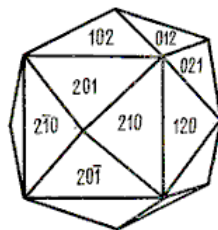
Тригонтритетраэдр



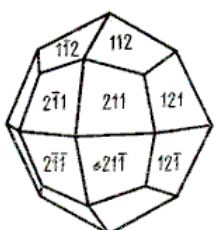
Тетрагонтритетраэдр



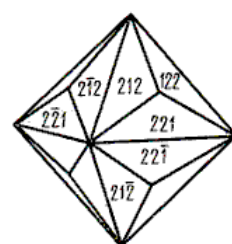
Пентагонтритетраэдр



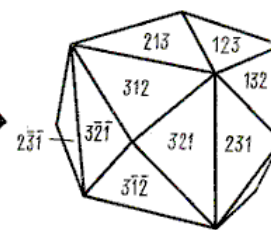
Тетрагексаэдр



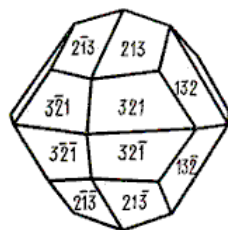
Тетрагонтриактаэдр



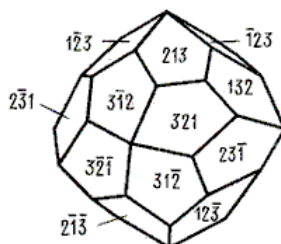
Тригонтриоктаэдр



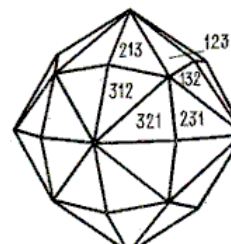
Гексатетраэдр



Дододекаэдр

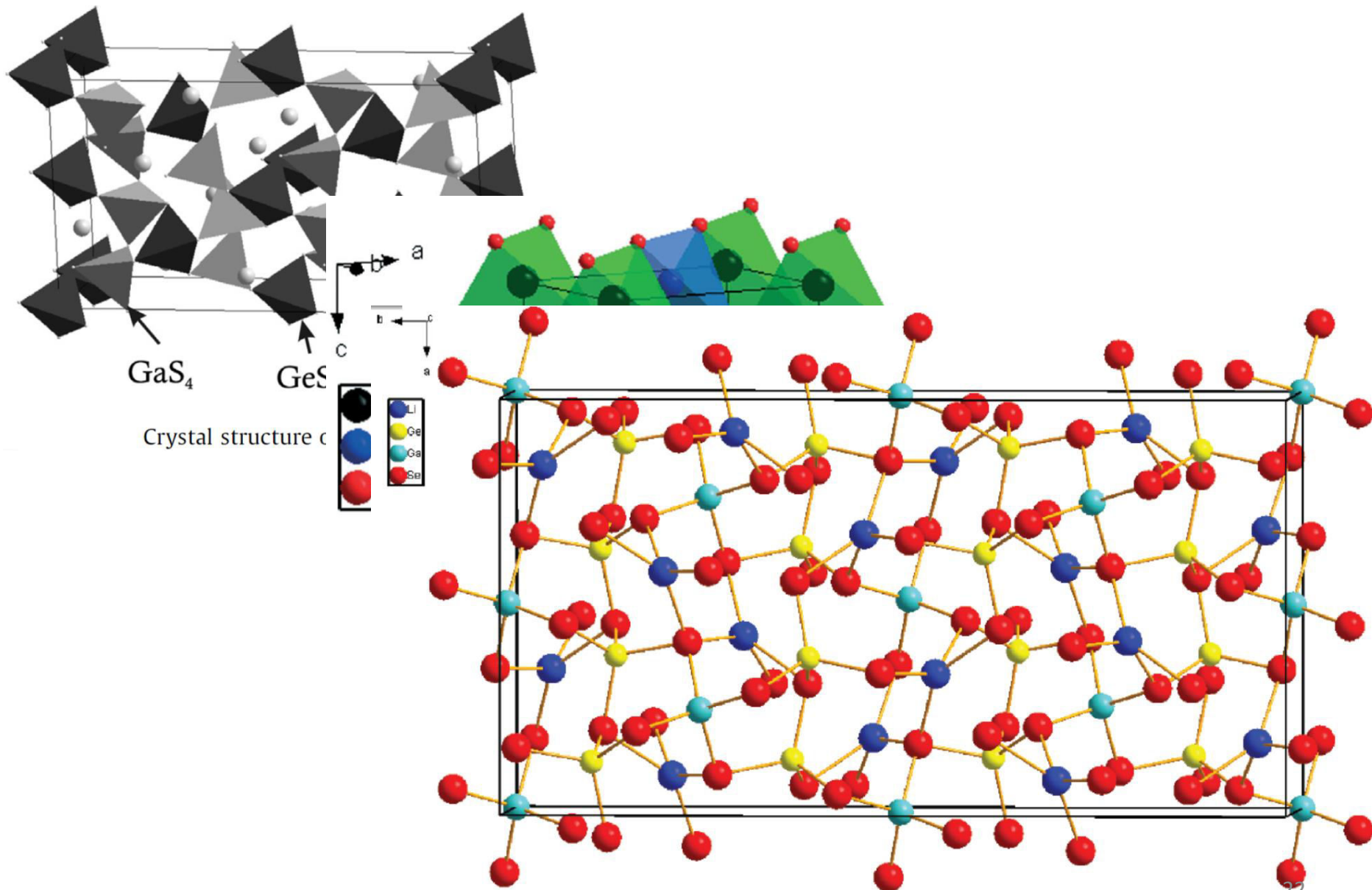


Пентагонтриоктаэдр



Гексоктаэдр

Структуры нелинейных кристаллов



Элементы симметрии

| Название | Международный символ | По формуле симметрии | Изображение по отношению к плоскости чертежа | |
|-----------------------------|----------------------|----------------------|--|--------------|
| | | | перпендикулярное | параллельное |
| Плоскость симметрии | m | P | | |
| Центр симметрии | $\bar{1}$ | C | | |
| Поворотная ось симметрии: | n | L_n | | |
| двойная | 2 | L_2 | | |
| тройная | 3 | L_3 | | |
| четверная | 4 | L_4 | | |
| шестерная | 6 | L_6 | | |
| Инверсионная ось симметрии: | \bar{n} | $L_n = L_{ni}$ | | |
| тройная | $\bar{3}$ | $L_3 = L_{3i}$ | | |
| четверная | $\bar{4}$ | $L_4 = L_{4i}$ | | |
| шестерная | $\bar{6}$ | $L_6 = L_{6i}$ | | |

Сингония и кристаллическая система

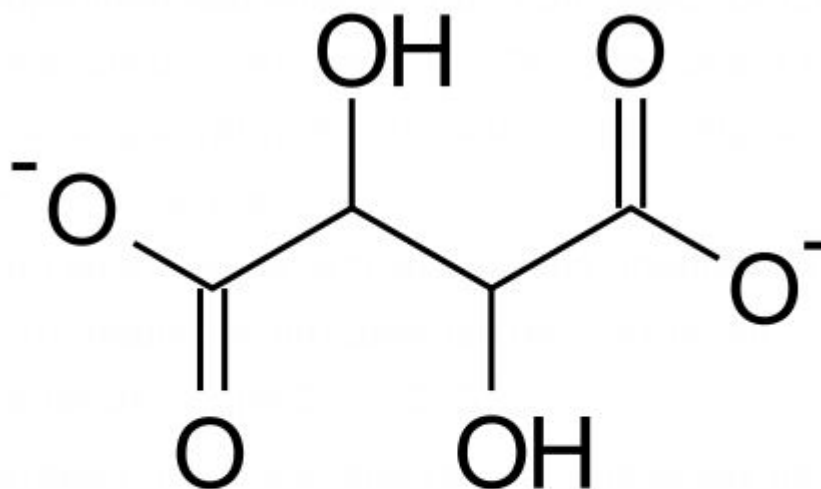
| Сингония | Кристаллическая система |
|---|---|
| Низшая категория (все трансляции не равны друг другу) | Низшая категория (нет осей высшего порядка) |
| Триклинная: $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$, | Триклинная: нет симметрии или только центр инверсии |
| Моноклинная: $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \beta \neq 90^\circ$, | Моноклинная: одна ось 2-го порядка и/или плоскость симметрии m |
| Ромбическая: $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | Ромбическая: три взаимно-перпендикулярных оси 2-го порядка и/или плоскости симметрии m (направлением плоскости симметрии считается перпендикуляр к ней) |
| Средняя категория (две трансляции из трёх равны между собой) | Средняя категория (одна ось высшего порядка) |
| Тетрагональная: $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | Тетрагональная: одна ось 4-го порядка или $\bar{4}$ |
| | Тригональная: одна ось 3-го порядка |
| Гексагональная: $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$, | Гексагональная: одна ось 6-го порядка или $\bar{6}$ |
| Высшая категория (все трансляции равны между собой) | Высшая категория (несколько осей высшего порядка) |
| Кубическая: $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | Кубическая: четыре оси 4-го порядка |

Связь между сингонией, кристаллической системой и системой решётки в трёхмерном пространстве

| Сингония | Кристаллическая система | Точечные группы | Число пространственных групп | Решетка Браве | Система решётки | Голоэдрия |
|-----------------------------------|----------------------------------|---|------------------------------|----------------|--------------------------------|-----------|
| 2 Триклинная | | $1, \bar{1}$ | 2 | aP | Триклинная | 1 |
| 2 Моноклинная | | 2, m, 2/m | 13 | mP, mS | Моноклинная | 2/m |
| 2 Орторомбическая | | 222, mm2, mmm | 59 | oP, oS, ol, oF | Ромбическая | mmm |
| 1 Тетрагональная | | 4, $\bar{4}$, 422, 4mm, $\bar{4}2m$, 4/m, 4/mmm | 68 | tP, tI | Тетрагональная | 4/mmm |
| Гексагональная | 1 Тригональная | 3, $\bar{3}$, 32, 3m, $\bar{3}m$ | 7 | hR | Ромбоэдрическая | 3m |
| | | | 18 | | | |
| | 1 Гексагональная | 6, 6, 622, 6mm, 6m2, 6/m, 6/mmm | 27 | hP | Гексагональная | 6/mmm |
| Кубическая | | 23, m3, 43m, 432, m3m | 36 | cP, cI, cF | Кубическая | m3m |
| Всего: 6 | 7 | <u>32</u> | 230 | 14 | 7 | |

Обзор точечных групп кристаллических систем

| Кристаллическая система | точечная группа / класс симметрии | Символ Шёнфлиса | Международный символ | Символ Шубникова | Тип |
|-------------------------|--|-----------------|----------------------|------------------|---|
| <u>2 Триклинная</u> | моноклинический | C_1 | 1 | 1 | Энантиоморфный Полярный |
| | триклинная | | | | Центросимметричный |
| <u>2 Моноклиная</u> | дидигональная | | | | Энантиоморфный Полярный |
| | дидигональная без центра инверсии (дипломер) | | | | Полярный |
| | призматическая | | | | Центросимметричный |
| | ромбоэдрическая | | | | Энантиоморфный |
| <u>2 Ромбическая</u> | ромбоэдрическая пиритическая | | | | Полярный |
| | ромбоэдрическая дипиритическая | | | | Центросимметричный |
| | тетрагональная | | | | |



Тартраты — соли и эфиры винной кислоты.
 $\text{O}^-\text{OC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COO}^-$.
 Используются в пищевой промышленности

Форма кристаллов. Энантиомеры образуют энантиоморфные кристаллы, рацемические конгломераты существуют в виде двух типов кристаллов, которые по форме являются зеркальными отражениями друг друга. Именно этот факт позволил [Л. Пастеру](#) вручную разделять кристаллы рацемических [тартратов](#).

Обзор точечных групп кристаллических систем

| | | | | | |
|-------------------------|---------------------------------|----------|--|-------------------|---------------------------|
| <u>1 Тетрагональная</u> | тетрагонально-пирамидальный | C_4 | 4 | 4 | <u>Энантиоморфный</u> |
| | тетрагонально-тетраэдрический | S_4 | $\bar{4}$ | $\bar{4}$ | <u>Полярный</u> |
| | тетрагонально-дипирамидальный | C_{4h} | 4 / m | 4 : m | <u>Центросимметричный</u> |
| | тетрагонально-трапецоэдрический | D_4 | 422 | 4 : 2 | <u>Энантиоморфный</u> |
| | дитетрагонально-пирамидальный | C_{4v} | 4mm | 4 · m | <u>Полярный</u> |
| | тетрагонально-скаленоэдрический | D_{2d} | $\bar{4}2m$ или $\bar{4}m2$ | $\bar{4} \cdot m$ | |
| | дитетрагонально-дипирамидальный | D_{4h} | 4 / mmm | m · 4 : m | <u>Центросимметричный</u> |

Обзор точечных групп кристаллических систем

| | | | | | |
|-----------------------|---------------------------------|----------------|---|-------------------|--|
| <u>1 Тригональная</u> | тригонально-пирамидальный | C_3 | 3 | 3 | <u>Энантиоморфный</u> <u>Полярный</u> |
| | ромбоэдрический | $S_6 (C_{3i})$ | $\bar{3}$ | $\bar{6}$ | <u>Центросимметричный</u> |
| | тригонально-трапецоэдрический | D_3 | 32 или 321 или 312 | 3 : 2 | <u>Энантиоморфный</u> |
| | дитригонально-пирамидальный | C_{3v} | 3m или 3m1 или 31m | 3 · m | <u>Полярный</u> |
| | дитригонально-скеленоэдрический | D_{3d} | $\bar{3}m$ или $\bar{3}m1$ или $\bar{3}1m$ | $\bar{6} \cdot m$ | <u>Центросимметричный</u> |

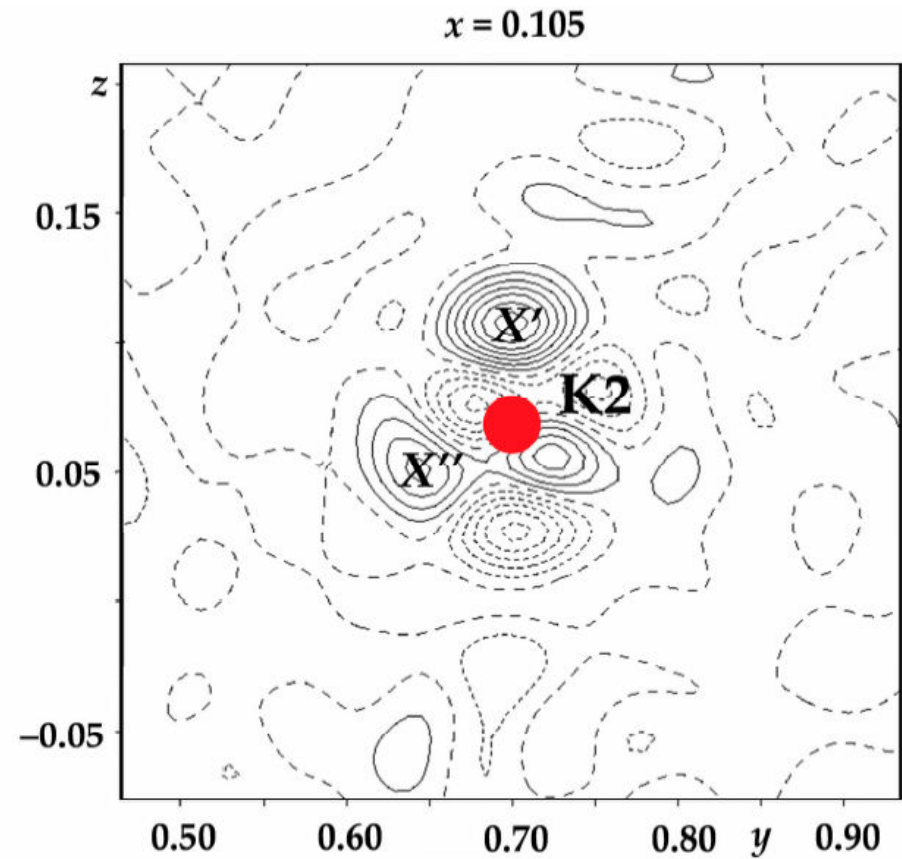
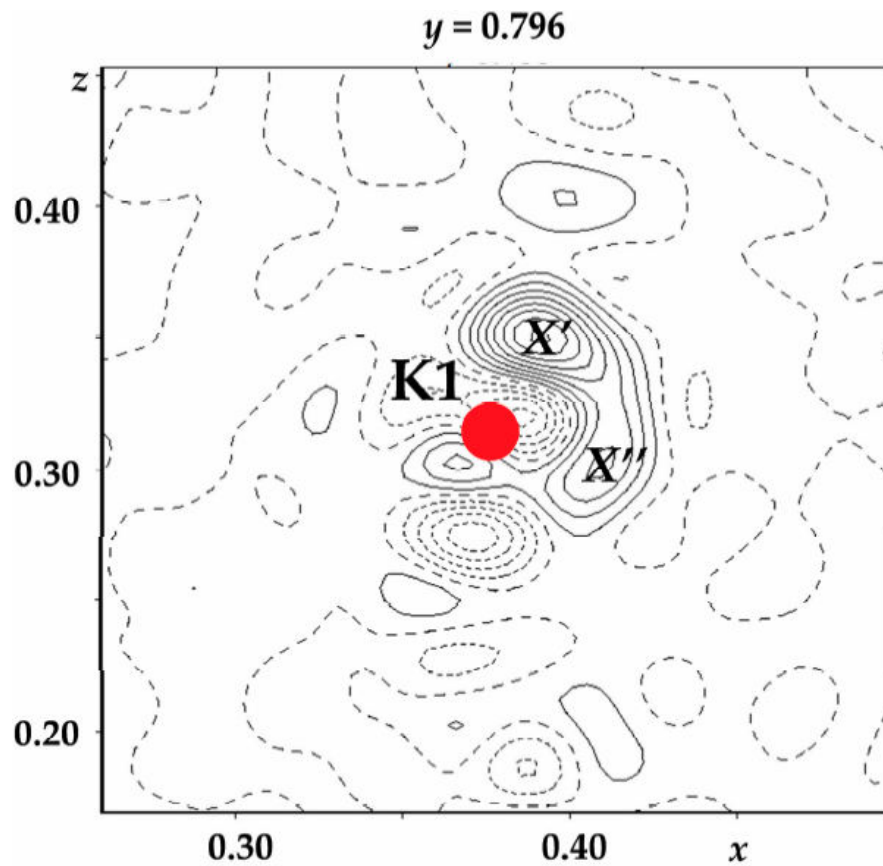
Обзор точечных групп кристаллических систем

| | | | | | |
|-------------------------|---------------------------------|----------|---|---------------|---------------------------|
| <u>1 Гексагональная</u> | гексагонально-пирамидальный | C_6 | 6 | 6 | <u>Энантиоморфный</u> |
| | тригонально-дипирамидальный | C_{3h} | $\bar{6}$ | 3 : m | <u>Полярный</u> |
| | гексагонально-дипирамидальный | C_{6h} | 6 / m | 6 : m | <u>Центросимметричный</u> |
| | гексагонально-трапецоэдрический | D_6 | 622 | 6 : 2 | <u>Энантиоморфный</u> |
| | дигексагонально-пирамидальный | C_{6v} | 6mm | 6 · m | <u>Полярный</u> |
| | дитригонально-дипирамидальный | D_{3h} | $\bar{6}2$ или $\bar{6}2m$ | m · 3 : m | |
| | дигексагонально-дипирамидальный | D_{6h} | 6 / mmm | m · 6 : m | <u>Центросимметричный</u> |
| <u>Кубическая</u> | тритетраэдрический | T | 23 ? | 3 / 2 | <u>Энантиоморфный</u> |
| | дидодекаэдрический | T_h | $m\bar{3}$ | $\bar{6} / 2$ | <u>Центросимметричный</u> |
| | гексатетраэдрический | T_d | $\bar{4}3m$ | 3 / $\bar{4}$ | |
| | триоктаэдрический | O | 432 ? | 3 / 4 | <u>Энантиоморфный</u> |
| | гексоктаэдрический | O_h | $m\bar{3}m$ | $\bar{6} / 4$ | <u>Центросимметричный</u> |

Точечные группы нецентросимметричных кристаллов для задач нелинейной оптики

| Категория | Система | Точечная группа |
|---------------------|-----------------|-----------------|
| Одноосные кристаллы | Тетрагональная | 4 |
| | | $\bar{4}$ |
| | | 422 |
| | | 4mm |
| | | $\bar{4}2m$ |
| | Гексагональная | 6 |
| | | $\bar{6}$ |
| | | 622 |
| | | 6mm |
| | | $\bar{6}2m$ |
| | Тригональная | 3 |
| | | 32 |
| | | 3m |
| Двухосные кристаллы | Орторомбическая | 222 |
| | | mm2 |
| | Моноклинная | 2 |
| | | m |
| | Триклинная | 1 |

Карта электронной плотности около позиций атомов нецентросимметричного кристалла



Тензоры квадратичной нелинейной восприимчивости

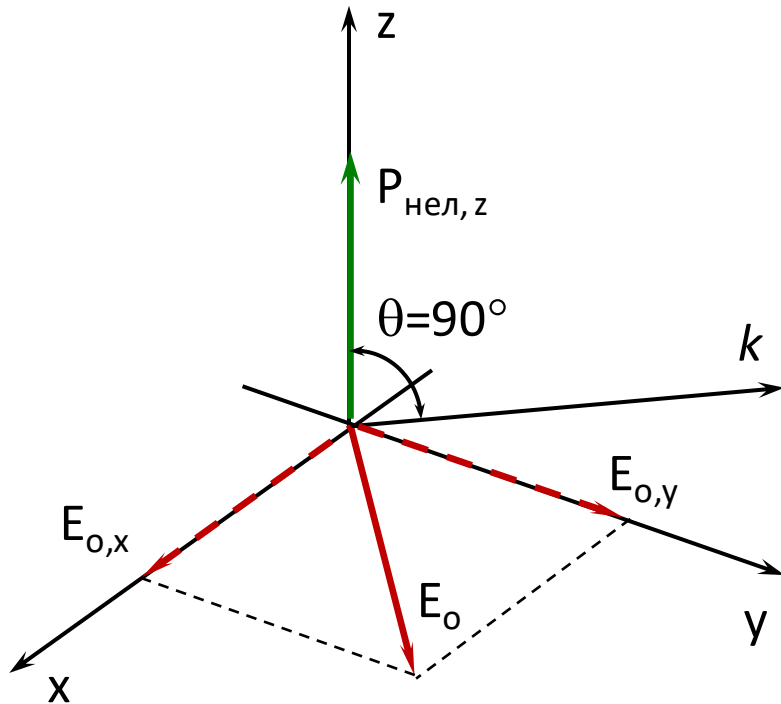
| Система | | | | |
|-----------------|-----|-----------|-----------|-------------|
| Тетрагональная | | | | |
| | 4 | $\bar{4}$ | 4mm | $\bar{4}2m$ |
| Гексагональная | | | | |
| | 6 | 6mm | $\bar{6}$ | $\bar{6}m2$ |
| Тригональная | | | | |
| | 3 | 32 | 3m | |
| Орторомбическая | | | | |
| | 222 | mm2 | | |
| Моноклинная | | | | |
| | 2 | m | | |
| Триклинная | | | | |
| | 1 | | | |

Обозначения:

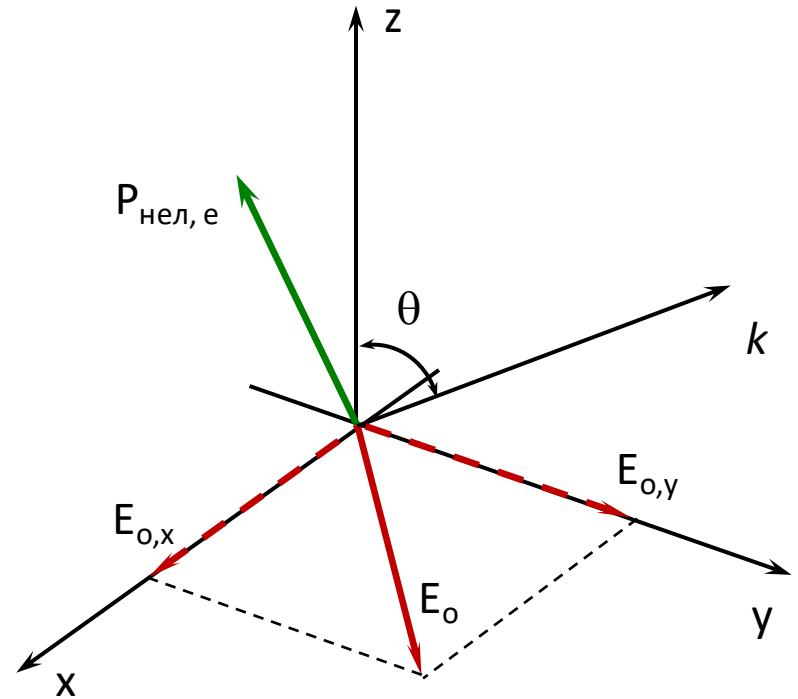
- компонента, равная нулю,
- компонента, отличная от нуля,
- равные компоненты,
- компоненты, равные по величине, но противоположные по знаку,
- ⊙ компонента, равная взятой с обратным знаком удвоенной компоненте, обозначенной жирной точкой, с которой данный символ соединен линией.

Нелинейная поляризуемость среды

$$d_{36} \neq 0 \quad d_{36} \rightarrow d_3 \leftarrow 12 \rightarrow d_{z \leftarrow xy}$$



$$P_{\text{нел},z} = d_{z-xy} \cdot E_x \cdot E_y = d_{z-xy} \cdot E^2 \cdot \sin 2\varphi / 2 = d_{36} \cdot E^2 \cdot \sin 2\varphi / 2$$



$$P_{\text{нел},e} = d_{36} \cdot E^2 \cdot \sin 2\varphi / 2 \cdot \sin \theta$$

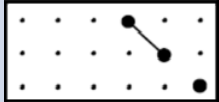
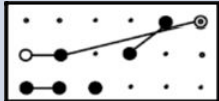
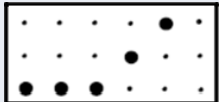
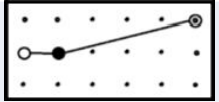
Кристаллы одноосные

| | <u>Одноосные</u> |
|-------------|---|
| | <u>Тетрагональная</u> |
| 4 | - |
| $\bar{4}$ | CMTC ($\text{CdHg}(\text{SCN})_4$); Mercury Thiogallate (HgGa_2S_4) |
| 4mm | (BaTiO ₃) при 278 K < T < 393 K; кубическая T > 393 K; LB4 ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$); THI (Ti_4HgI_6); KLN ($\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) |
| $\bar{4}2m$ | KDP (KH ₂ PO ₄) при T > 122 K DKDP (KD ₂ PO ₄); ADP (NH ₄ H ₂ PO ₄); CDA (CsH ₂ AsO ₄); DCDA (CsD ₂ AsO ₄); RDP (RbH ₂ PO ₄); CGA (CdGeAs ₂); Urea (CO(NH ₂) ₂); CLBO (CsLiB ₆ O ₁₀); AGS (AgGaS ₂); AGSe (AgGaSe ₂); AGISe (AgGa _x In _{1-x} Se ₂); ZGP (ZnGeP ₂); |
| | <u>Гексагональные</u> |
| 6 | Lithium Iodate (LiIO ₃) |
| $\bar{6}$ | BABF (BaAlBO ₃ F ₂); |
| 6mm | Cadmium Selenide (CdSe); |
| $\bar{6}2m$ | GaSe; |

Кристаллы двухосные

| | <u>Двухосные</u> |
|-----|--|
| | <u>Орторомбическая</u> |
| 222 | LRB4 (LiRbB_4O_7); CBO (CsB_3O_5); α -Iodic Acid ($\alpha\text{-HIO}_3$) |
| mm2 | LBO (LiB_3O_5), KTP (KTiOPO_4); KTA (KTiOAsO_4); RTA (RbTiOAsO_4); RTP (RbTiOPO_4); CTA (CsTiOAsO_4); Nb:KTiOPO ₄ ($\text{Nb}_x\text{K}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{OPO}_4$); KN (KNbO_3); MgBaF_4 ; Banane.BNN ($\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$); LIS (LiInS_2); LSe (LiInSe_2); LGS (LiGaS_2); LGSe (LiGaSe_2); Nd:Gd ₂ (MoO ₄) ₃ ($\text{Nd}_{2x}\text{Gd}_{2-2x}(\text{MoO}_4)_3$); KB5 ($\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), LFM ($\text{LiCOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$); NdGMO ($\text{Nd}_{2x}\text{Gd}_{2-2x}(\text{MoO}_4)_3$) KDP (KH_2PO_4) при $T < 122 \text{ K}$; (BaTiO_3) при $183 \text{ K} < T < 278 \text{ K}$; |
| | <u>Моноклинная</u> |
| 2 | BIBO (BiB_3O_6); LCB ($\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$); DLAP ($\text{C}_4\text{H}_7\text{D}_{12}\text{N}_4\text{PO}_7$) |
| m | GdCOB ($\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$); YCOB ($\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$); GDYCOB ($\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$); Nd:YCOB ($\text{Nd}_x\text{Y}_{1-x}\text{COB}$); Nd:GdCOB ($\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}\text{COB}$); Yb:GdCOB ($\text{Yb}_x\text{Gd}_{1-x}\text{COB}$); Yb:YCOB ($\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{COB}$); |
| | <u>Триклинная</u> |
| 1 | - |

Коэффициенты тензора нелинейной восприимчивости

| $\bar{4}2m$ |  | <p>AGS: $d_{36}(1,054 \text{ мкм})=23,6 \text{ пм/В}$ $d_{36}(2,53 \text{ мкм})= 13,7 \text{ пм/В}$ $d_{36}(10,6 \text{ мкм})= 12,5 \text{ пм/В}$</p> <p>ZGP: $d_{36}(5,29 \text{ мкм})=70,0 \text{ пм/В}$ $d_{36}(9,6 \text{ мкм})= 75,0 \text{ пм/В}$ $d_{36}(10,6 \text{ мкм})= 68,9 \text{ пм/В}$</p> | <p>KDP: $d_{36}(1,319 \text{ мкм})= 0,31 \text{ пм/В}$ $d_{36}(1,064 \text{ мкм})= 0,38 \text{ пм/В}$</p> <p>CLBO: $d_{36}(1,319 \text{ мкм})= 0,92 \text{ пм/В}$ $d_{36}(0,852 \text{ мкм})= 0,83 \text{ пм/В}$ $d_{36}(1,064 \text{ мкм})= 0,74 \text{ пм/В}$</p> |
|-------------|---|--|--|
| $3m$ |  | <p>BBO: $d_{22}(1,064 \text{ мкм})= 2,2 \text{ пм/В}$ $d_{15}(1,064 \text{ мкм})= 0,03 \text{ пм/В}$</p> | <p>LiNbO₃: $d_{31}(1,064 \text{ мкм})= 4,6 \text{ пм/В}$ $d_{33}(1,064 \text{ мкм})= 25,2 \text{ пм/В}$</p> |
| $mm2$ |  | <p>LIS: $d_{31}(1,064 \text{ мкм})= 6,1 \text{ пм/В}$ $d_{32}(1,064 \text{ мкм})= 5,3 \text{ пм/В}$ $d_{33}(1,064 \text{ мкм})= 9,8 \text{ пм/В}$</p> <p>Banane: $d_{31}(1,64 \text{ мкм})= 12,0 \text{ пм/В}$ $d_{32}(1,64 \text{ мкм})= 12,0 \text{ пм/В}$ $d_{33}(1,64 \text{ мкм})= 16,5 \text{ пм/В}$</p> | <p>KTP: $d_{15}(1,064 \text{ мкм})= 0,85 \text{ пм/В}$ $d_{24}(1,064 \text{ мкм})= 3,7 \text{ пм/В}$ $d_{31}(1,064 \text{ мкм})= 2,2 \text{ пм/В}$ $d_{32}(1,064 \text{ мкм})= 3,7 \text{ пм/В}$ $d_{33}(1,064 \text{ мкм})= 14,6 \text{ пм/В}$</p> <p>LBO: $d_{31}(1,064 \text{ мкм})= 0,67 \text{ пм/В}$ $d_{32}(1,064 \text{ мкм})= 0,85 \text{ пм/В}$ $d_{33}(1,064 \text{ мкм})= 0,04 \text{ пм/В}$</p> |
| $\bar{6}2m$ |  | <p>GaSe: $d_{22}(10,6 \text{ мкм})= 54 \text{ пм/В}$</p> | |

Литература

- C.S. Weiss:** *De indagando formarum crystallinarum caractere geometrico principali dissertatio.* Lipsiae [Leipzig] 1809
- C.S. Weiss:** *Ueber die natürlichen Abtheilungen der Crystallisations Systeme.* Abhandl. k. Akad. Wiss., Berlin 1814—1815, S. 290—336.
- Friedrich Mohs:** *Grund-Riß der Mineralogie. Erster Theil. Terminologie, Systematik, Nomenklatur, Charakteristik.* Dresden 1822
- Carl Friedrich Naumann,** Lehrbuch der Mineralogie Mineralogie, 1828 [online](#)
- Carl Friedrich Naumann,** Lehrbuch der reinen und angewandten Krystallographie, 1830 [online](#)
- Edward Salisbury Dana, James Dwight Dana,** A text-book of mineralogy, 1880 [online](#)
- Carl Friedrich Naumann,** Elemente der mineralogie, 1874 [online](#)
- Шубников А. В., Бокий Г. Б., Флинт Е. Е.,** Основы кристаллографии, Изд-во АН СССР, 1940
- Загальская Ю.Г., Литвинская Г.П., Егоров-Тисменко Ю.К.** Геометрическая кристаллография. — М: Издательство Московского университета, 1986. — 168 с.
- Ю. К. Егоров-Тисменко, Г. П. Литвинская,** Теория симметрии кристаллов, ГЕОС, 2000. Глава III. Координатные системы, категории, сингонии.
- Фёдоров Е. С.,** Курс кристаллографии. Изд. 3-е, 1901
- Вайнштейн Б.К.** Современная кристаллография. Том 1. Симметрия кристаллов, методы структурной кристаллографии. Наука, Москва, 1979.
- Шаскольская М.П.** Кристаллография. М., Высшая школа, 1976
- Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П.** Основы кристаллофизики. Наука, Москва, 1979.
- Флинт Е.Е.** Практическое руководство по геометрической кристаллографии. Изд-е 3-е, перераб. и доп., Госгеолтехиздат, Москва, 1956.

Дей К., Селбин Д.

Теоретическая неорганическая химия. Изд. 3-е, испр. и доп. М., «Химия», 1976.

Книга представляет собой руководство по теоретической неорганической химии и охватывает квантовую химию, методы валентных связей и молекулярных орбиталей, периодический закон, теорию химической связи, стереохимию неорганических соединений, теорию кислот и оснований, химию координационных соединений и неводных растворов.

| | |
|---|------------|
| Глава 6. Кристаллическое состояние | 212 |
| Закон постоянства граничных углов | 214 |
| Симметрия кристаллов | 217 |
| Элементы симметрии и операции симметрии | 227 |
| Стереографические проекции | 230 |
| Классификация кристаллов по симметрии | 242 |
| Внутренняя структура | 242 |
| Пространственная решетка | 242 |
| Элементарная ячейка | 245 |
| Четырнадцать решеток Бравэ | 249 |
| Кристаллографические классы | 253 |
| Пространственные группы | 254 |
| Индексы Миллера | 256 |
| Классификация по типу связи | 259 |
| Молекулярные кристаллы | 260 |
| Ионные кристаллы | 266 |
| Ковалентные кристаллы | 277 |
| Металлические кристаллы | 278 |
| Кристаллы со смешанными связями | 281 |
| Использованная литература | 285 |
| Рекомендуемая литература | 285 |
| Задачи | 285 |

Википедия

<https://ru.wikipedia.org/wiki/Кристаллография>

<https://ru.wikipedia.org/wiki/Кристаллохимия>

<https://ru.wikipedia.org/wiki/Кристаллофизика>

https://ru.wikipedia.org/wiki/Кристаллографическая_группа

https://ru.wikipedia.org/wiki/Кристаллическая_структура

https://ru.wikipedia.org/wiki/Кристаллографическая_точечная_группа_симметрии

<https://ru.wikipedia.org/wiki/Сингония>

https://ru.wikipedia.org/wiki/Точечная_группа_симметрии

https://ru.wikipedia.org/wiki/Полиморфизм_кристаллов

[https://ru.wikipedia.org/wiki/Изоморфизм_\(кристаллохимия\)](https://ru.wikipedia.org/wiki/Изоморфизм_(кристаллохимия))

<https://ru.wikipedia.org/wiki/Энантиотропия>

Более подробно:

Россия, город Москва, Ленинский проспект, 59

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН

(Федеральный научно-исследовательский центр

"Кристаллография и фотоника" РАН)

Московская психиатрическая клиническая больница № 1 имени Н.А. Алексеева

(1922-1994 им. П.П. Кащенко)

117152, г. Москва, Загородное шоссе, д. 2 (Канатчикова дача)

Московский городской голова
Николай Александрович Алексеев



Ленинградская область, Гатчинский район, село Никольское, улица Меньковская, д.10

Психиатрическая больница № 1 им. П. П. Кащенко