ГЛАВА XII

СИММЕТРИЯ И СТРОЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ

* *

§ 129. Симметрия тел

1. Симметрия тела выражает свойства его совмещаться с самим собой при определенных перемещениях, называемых *преобразованиями* или *операциями симметрии*. Эти перемещения не должны сопровождаться растяжениями, сжатиями, сдвигами и другими деформациями, при которых изменяются расстояния между точками тела. К преобразованиям симметрии относятся: 1) *параллельный перенос* всех точек тела на определенное расстояние (*трансляция*), 2) *поворот тела* вокруг некоторой оси на определенный угол, 3) *отражение в плоскости*, 4) *инверсия* или *отражение в точке*, а также все комбинации таких преобразований.

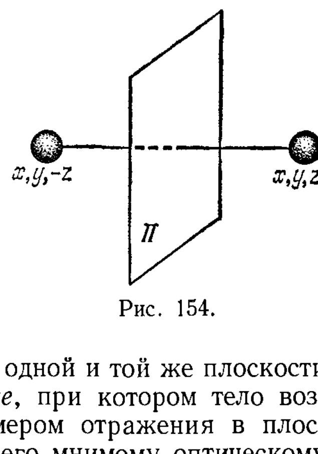

Рис. 154.

Под отражением тела в плоскости $П$ понимают операцию, в результате которой каждая точка тела переходит в точку, симметрично расположенную с ней относительно этой плоскости (рис. 154). Если плоскость $П$ принять за координатную плоскость XY прямоугольной системы координат, то при отражении в этой плоскости точка (x, y, z) переходит в точку $(x, y, -z)$. В случае двукратного и вообще четного числа отражений в одной и той же плоскости получается *тождественное преобразование*, при котором тело возвращается в исходное положение. Примером отражения в плоскости может служить переход от тела к его мнимому оптическому изображению в плоском зеркале.

Все операции симметрии могут быть сведены к последовательно выполняемым операциям отражения в плоскости. Так, поворот на угол α можно получить путем двух последовательных отражений в двух плоскостях OA и OB, пересекающихся на оси поворота O под углом $^1/_2\,\alpha$ (рис. 155). Если ось поворота O удалить в бесконечность, т. е. выполнить два отражения в двух параллельных плоскостях, то поворот перейдет в параллельный перенос (трансляцию). Если выполнить последовательно три отражения в координатных плоскостях $x = \text{const}$, $y = \text{const}$, $z = \text{const}$, то точка (x, y, z) перейдет в точку $(-x, -y, -z)$. В результате получается инверсия или отражение в начале координат. Таким образом, *симметрию любого тела можно описать с помощью одних только операций отражения*. Однако для большей наглядности удобнее при таком описании пользоваться и сложными операциями симметрии, сводящимися к последовательно выполняемым отражениям в плоскостях.

Определенные геометрические точки, прямые и плоскости, симметрично расположенные относительно тела, называются его *элементами симметрии*. К ним относятся *ось симметрии, плоскость симметрии, зеркально-поворотная ось, центр симметрии* и пр. Совокупность всех элементов симметрии тела называется его *группой симметрии*. Группы симметрии, содержащие только

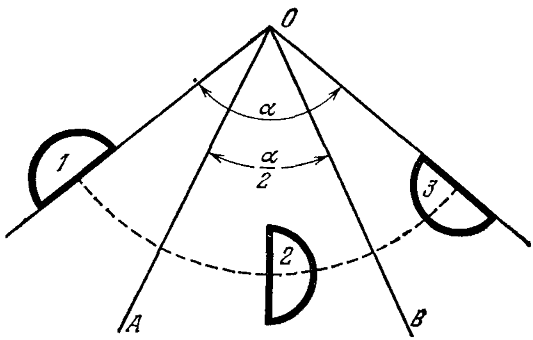

Рис. 155.

операции отражения, поворота и инверсии, но не содержащие трансляций, называются *точечными группами*. Такие группы оставляют на месте по крайней мере одну точку тела и описывают симметрию *конечных фигур*: атомов, молекул, многогранников и пр. Группы симметрии, содержащие, наряду с перечисленными операциями, также трансляции, описывают симметрию *бесконечных систем* с периодической структурой. Они называются *пространственными группами*.

2. Если тело переходит само в себя при повороте на угол $\varphi_n = 2\pi/n$ ($n = 2, 3, 4, \ldots$) вокруг некоторой оси, то эта ось называется *поворотной осью* или *осью симметрии n-го порядка*. В дальнейшем ради краткости условимся обозначать одним и тем же символом элемент симметрии и соответствующее ему преобразование. Так, поворотную ось n-го порядка и поворот вокруг нее на угол $2\pi/n$ будем обозначать одним и тем же символом C_n. Если $n = 1$, то тело поворачивается на угол $\varphi_1 = 2\pi$, т. е. возвращается в исходное положение. Такой поворот, следовательно, есть тождественное преобразование. Ему самому по себе не соответствует никакая симметрия. При повороте на угол $\varphi = p\,(2\pi/n)$, где n — целое

число, тело, очевидно, также переходит само в себя. Угол φ можно представить в виде $\varphi = 2\pi : (n/p)$. Отсюда видно, что если n кратно p, то рассматриваемая поворотная ось C_n будет одновременно поворотной осью более низкого порядка n/p, т. е. осью $C_{n/p}$. Так, геометрическая ось AB правильной шестигранной призмы (рис. 156) является поворотной осью шестого, третьего и второго порядков.

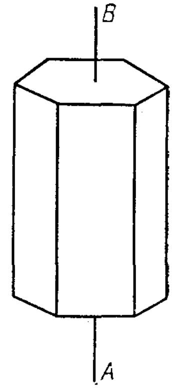

Рис. 156.

3. Если тело переходит само в себя в результате зеркального отражения в некоторой плоскости, то эту плоскость называют *плоскостью симметрии*. Ее, а также соответствующую операцию отражения обозначают σ. Так, человеческое тело, если отвлечься от расположения внутренних органов (сердце находится слева), имеет плоскость симметрии, которая делит его на две похожие половины: правую и левую.

Наличие в теле поворотной оси любого порядка еще не означает, что в нем есть плоскость симметрии, проходящая через эту ось. Так, правильная шестигранная призма (рис. 156) имеет шесть плоскостей симметрии, проходящих через ось AB. Если взять совокупность таких призм с общей осью, произвольно повернутых относительно друг друга, то поворотная ось сохранится, однако плоскостей симметрии, проходящих через эту ось, вообще говоря, не будет.

4. Операция поворота тела вокруг неподвижной оси на угол $2\pi/n$ с одновременным отражением его в плоскости, перпендикулярной к той же оси, называется *зеркально-поворотным преобразованием*. Если в результате такого преобразования тело переходит само в себя, то соответствующую ось называют *зеркально-поворотной осью n-го порядка*. Так, система из четырех точек $ABCD$ на рис. 157 обладает зеркально-поворотной осью четвертого порядка. Очевидно, эта ось является также обычной поворотной осью второго порядка. Зеркально-поворотные преобразования и ось будем обозначать S_n.

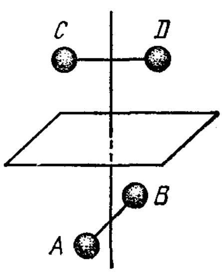

Рис. 157.

Легко видеть, что при нечетном n зеркально-поворотная ось n-го порядка не является новым элементом симметрии, а сводится к комбинации поворотной оси n-го порядка C_n и перпендикулярной к ней плоскости симметрии σ. (Поэтому при рассмотрении зеркально-поворотных осей достаточно ограничиться осями четных порядков.) Действительно, повторим операцию S_n n раз. Тело повернется на угол 2π, претерпев нечетное число отражений. Все эти операции эквивалентны однократному отражению в плоскости σ. Так как каждая из них совмещает тело само с собой, то тем же свойством обладает и операция σ. Это показывает, что плоскость σ является плоскостью симметрии тела. Учтя это, произведем над телом преобразования σ и S_n — тело перейдет само в себя. Но совокупность двух операций σ и S_n эквивалентна одному повороту C_n. Значит, ось S_n является поворотной осью тела n-го порядка.

5. Если при инверсии относительно некоторой точки O тело переходит само в себя, то точка O называется *центром симметрии* тела. Допустим, что тело имеет зеркально-поворотную ось второго порядка S_2. Докажем, что в этом случае точка O, в которой ось S_2 пересекает соответствующую ей плоскость Π, будет центром симметрии тела. Действительно, поворот вокруг оси S_2 на 180° (рис. 158) переводит точку A в положение A'. Отражение в плоскости Π переводит точку A' в положение B. Так как S_2 есть зеркально-поворотная ось, то в положении B должна находиться точка тела, идентичная с точкой A. Но точки A и B симметрично расположены относительно точки O. Это значит, что точка O является центром симметрии тела. Таким образом, *если в теле есть зеркально-поворотная ось второго порядка, то в нем есть и центр симметрии*. Обратно, *если в теле есть центр симметрии, то в нем имеются и зеркально-поворотные оси второго порядка и притом, как нетрудно заметить, таких осей бесконечно много.*

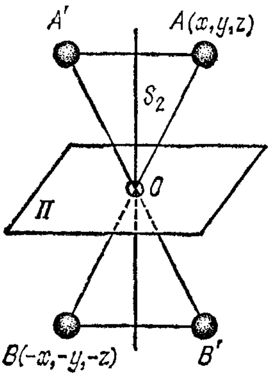

Рис. 158.

Из рис. 158 видно также, что три элемента: центр симметрии, поворотная ось второго порядка и перпендикулярная к ней плоскость симметрии не независимы. Существование любой пары таких элементов симметрии влечет и существование третьего. Действительно, допустим, например, что в теле есть центр симметрии и поворотная ось второго порядка. Тогда, если тело содержит точку A, то из-за наличия поворотной оси оно должно содержать также точку A', а из-за наличия центра симметрии — точки B и B'. Но точки A' и B, A и B' симметрично расположены относительно плоскости Π. Следовательно, Π есть плоскость симметрии.

6. При отражении тела в плоскости может получиться тело, вполне идентичное с исходным — оба тела можно совместить друг с другом одними только поворотами. Но может получиться тело, хотя и похожее на исходное, однако отличающееся от него примерно так, как правая рука отличается от левой. Никакими поворотами такие два тела нельзя совместить друг с другом. Первый случай будет иметь место всегда, когда тело достаточно симметрично, а

именно имеет плоскость симметрии или зеркально-поворотную ось, в частности, центр симметрии; второй — когда тело этими элементами симметрии не обладает. Органическая химия дает многочисленные примеры, когда молекулы вещества состоят из одних и тех же атомов, но встречаются в двух неидентичных модификациях: одна может быть получена из другой путем зеркального отражения. Такие молекулы называются *зеркальными изомерами* или *стереоизомерами*. Само явление получило название *зеркальной изомерии*. Оно было открыто Пастером (1822—1895). Приведем простейший пример. Возьмем молекулу метана CH_4. Она имеет форму тетраэдра с атомом углерода в центре и четырьмя атомами водорода в его вершинах. Такая молекула имеет плоскости симметрии, а потому зеркальной изомерией не обладает. Не обладает зеркальной изомерией и молекула, в которой один из атомов водорода заменен хлором, а также молекула, в которой один из атомов водорода заменен хлором, а другой — бромом. (В таких молекулах есть, по крайней мере, одна плоскость симметрии.) Однако если третий атом водорода заменить йодом I, то получится молекула CHClBrI, которая может существовать в виде двух различных стереоизомеров, как это видно из рис. 159 (атом *C* не изображен).

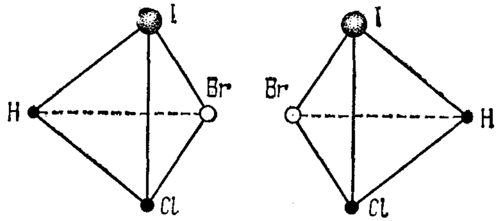

Рис. 159.

Физические свойства одного изомера можно представить себе как свойства другого изомера, полученные отражением в плоскости. Эти свойства могут отличаться друг от друга только в том же отношении, в каком правое отличается от левого. В частности, в растворах стереоизомеры вращают плоскость поляризации линейно поляризованного света в противоположных направлениях: один вправо, другой — влево. (Предполагается, что свет распространяется к глазу наблюдателя.) По этому признаку один из изомеров называют *правым*, другой — *левым*.

Химические реакции между правыми изомерами различных веществ *A* и *B* протекают так же, как и между левыми, — один из этих процессов является зеркальным изображением другого. По той же причине одинаково реагируют правый изомер *A* с левым изомером *B* и правый изомер *B* с левым изомером *A*. Однако реакции в двух первых случаях протекают существенно иначе, чем в последних двух. Все это имеет важное значение в биологии, так как молекулы, входящие в состав живых организмов, асимметричны и способны к образованию стереоизомеров.

Пусть молекулы *A* и *B* зеркальной изомерией не обладают, а при химическом соединении друг с другом образуют молекулы, обладающие этим свойством. Тогда возможны две реакции:

$$1)\ A+B=(AB)_{\text{прав}};\quad 2)\ A+B=(AB)_{\text{лев}}.$$

Если эти реакции отразить в зеркале, то молекулы A и B перейдут сами в себя, правый изомер AB заменится левым, а левый — правым. В результате рассматриваемые реакции перейдут в

$$1)\ A+B=(AB)_{\text{лев}};\quad 2)\ A+B=(AB)_{\text{прав}},$$

т. е. первая реакция заменится второй, а вторая — первой. Отсюда следует, что при соединении A с B образуется столько же правых стереоизомеров, сколько и левых.

§ 130. Кристаллические решетки

1. Основной особенностью кристаллов, отличающих их от жидкостей и аморфных твердых тел, является *периодичность пространственного расположения атомов, молекул или ионов,* из которых состоит кристалл. Такая периодичность получила название *дальнего порядка* *). В дальнейшем ради краткости мы будем говорить, что кристаллы построены из атомов, хотя роль атомов могут выполнять также молекулы или ионы. Совокупность таких периодически расположенных атомов образует периодическую структуру, называемую *кристаллической решеткой.* Точки, в которых расположены сами атомы (точнее, точки, относительно которых они совершают тепловые и нулевые колебания), называются *узлами кристаллической решетки.* Если нас интересует только пространственная периодичность в расположении атомов, то можно отвлечься от их внутренней структуры и рассматривать атомы как геометрические точки. В этом смысле говорят о *пространственной решетке.* Представление о пространственной решетке в кристаллографии было введено французским кристаллографом и математиком Огюстом Браве (1811—1863). Тем самым были заложены основы для систематического теоретического исследования симметрии кристаллов. Экспериментальное, хотя и несколько косвенное, доказательство указанного представления было впервые получено в 1912 г. в знаменитом опыте Лауэ (1879—1960) и его сотрудников Фридриха (1883—1968) и Книппинга (1883—1935) по дифракции рентгеновских лучей.

2. Чтобы выявить внутреннюю симметрию кристалла, мы будем предполагать, что кристаллическая решетка неограниченная. Периодичность решетки проявляется в так называемой *трансляционной симметрии.* Трансляционная симметрия означает, что сущест-

*) В аморфных и жидких телах упорядоченное расположение частиц может распространяться только на соседние атомы (ближний порядок).