

Лекция 3. Применение теории представлений точечных групп для молекул. А что отличается в кристаллах?

Описание: Эта лекция показывает, как введённый нами в первых двух лекциях аппарат теории групп может быть применён для описания различных свойств молекул. Для этого мы поймём, как получать представления точечных групп. А затем на конкретных примерах получим красивые и наглядные результаты. В конце лекции я скажу несколько слов о операторе трансляции и решётках.

6. Применения теории представлений точечных групп: расщепление орбиталей, молекулярные орбитали, колебательная спектроскопия (продолжение)

Утверждение: Пусть n_1, \dots, n_r – размерности всех неприводимых комплексных представлений конечной группы G . Тогда $n_1^2 + \dots + n_r^2 = |G|$.

Указание: Рассмотреть регулярное представление и воспользоваться тем, что кратность вхождения каждого неприводимого в регулярное равна размерности представления.

Теперь поймём как строить представления точечных групп. В первую очередь заметим, что группы C_n, C_{nh}, S_{2n} – абелевы, значит их представления одномерны. С первой и третьей группой всё вообще просто – они циклические, значит, соответствующий элемент переходит в корень n -ой степени из 1. Для второго типа групп есть два типа образующих – поворот на $\frac{2\pi}{n}$ и отражение относительно плоскости, перпендикулярной оси симметрии данной молекулы. Как легко видеть, эта группа является прямым произведением двух групп. А значит характеры при этом являются произведением. Получить, таблицу характеров в этом случае совсем просто (мы умножаем группу C_n на циклическую порядка 2), поэтому таблица характеров состоит из четырёх блоков: блок соответствующий C_n , под ним такой же блок (характеры старых элементов не меняются при этом процессе), и к первому блоку приписан такой же блок справа, соответствующий новым элементам и под ним он же, но умноженный на -1, т.е. так:

характеры элементов группы C_n	характеры элементов группы $C_n \times \sigma_h$
A	A
A	-A

Пример 1. Получим представления группы диэдра D_3 .

Мы знаем, что эта группа имеет двумерное представление $a = \begin{pmatrix} e^{2\pi i/3} & 0 \\ 0 & e^{-2\pi i/3} \end{pmatrix}, b = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$. Других двумерных у неё нет, т.к., во-первых, мы знаем, что сумма квадратов размерностей неприводимых представлений равна порядку группы, а он равен 6, значит, у группы диэдра одно двумерное представление и два одномерных, а, во-вторых, для всех представлений группы диэдра матрица, соответствующая элементу a имеет корни из 1 на диагонали, в случае D_3 получаем, что может быть матрица $\begin{pmatrix} e^{4\pi i/3} & 0 \\ 0 & e^{-4\pi i/3} \end{pmatrix}$, а она совпадает с предыдущей с точностью до замены координат.

Теперь построим одномерные представления, одно – очевидное: тождественное (всем элементам сопоставляется умножение на 1), второе: можем заметить, что элемент b переходит в линейный оператор (умножение на число в случае одномерных представлений), который в квадрате равен 1, чтобы получить новое представление надо положить $b = (-1)$.

Линейная комбинация атомных орбиталей (ЛКАО)

На прошлой лекции мы начали разбирать следующий пример, доведём его до конца.

Пример 2. Рассмотрим молекулу бензола (D_{6h} симметрия).

Рассмотрим, как взаимодействуют p_z орбитали атомов углерода, с образованием новых молекулярных орбиталей, для этого в начале посмотрим, как преобразуются данные орбитали под действием элементов симметрии нашей точечной группы, а потом получившееся представление разложим на неприводимые компоненты.

Таблица характеров группы D_{6h} получается из таблицы характеров D_6 .

D_6 (622)			E	C_2	$2C_3$	$2C_6$	$3C'_2$	$3C''_2$
$x^2 + y^2, z^2$	R_z, z	A_1	1	1	1	1	1	1
		A_2	1	1	1	1	-1	-1
		B_1	1	-1	1	-1	1	-1
		B_2	1	-1	1	-1	-1	1
(xz, yz)	$\left. \begin{array}{l} (x, y) \\ (R_x, R_y) \end{array} \right\}$	E_1	2	-2	-1	1	0	0
		E_2	2	2	-1	-1	0	0

Подробнее о построении таблицы характеров для прямого произведения с циклической второго порядка говорилось на лекции.

Теперь, несложно записать, как выглядит таблица характеров для нашего представления Γ (совпадающего с $\Gamma_{a.s.}$):

$$\begin{array}{cccccccccccc} D_{6h} & e & C_6^{1,2} & C_3^{1,2} & C_2 & 3C'_2 & 3C''_2 & \sigma_h & 2S_6 & 2S_3 & i & 3\sigma_v & 3\sigma_d \\ \Gamma & 6 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & -6 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 \end{array},$$

чтобы её получить необходимо посмотреть какие узлы нашего шестиугольника сохраняются, если какие-то узлы сохраняются, то посмотреть сохраняется ли расположение знаков на орбиталях p_z данных атомов (узлов). Данные орбитали можно представлять в виде “гантелек”, направленных параллельно оси z и имеющих разный цвет снизу и сверху (разный знак волновой функции, описывающей данную орбиталь).

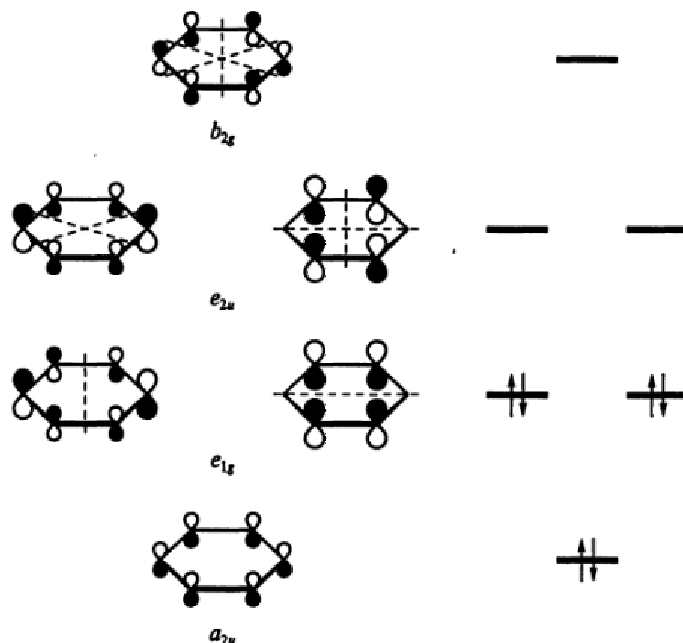
Тогда $\Gamma = A_{2u} + B_{2g} + E_{1g} + E_{2u}$. Теперь запишем соответствующие молекулярные орбитали:

$$\begin{aligned} \psi(a_{2u}) &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1 + \varphi_6), \\ \psi_1(e_{1g}) &= \frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_4 - \varphi_5), \\ \psi_2(e_{1g}) &= \frac{1}{2\sqrt{3}}(\varphi_1 - \varphi_2 - 2\varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 + 2\varphi_6), \\ \psi_1(e_{2u}) &= \frac{1}{2}(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_4 - \varphi_5), \\ \psi_2(e_{2u}) &= \frac{1}{2\sqrt{3}}(\varphi_1 + \varphi_2 - 2\varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 - 2\varphi_6), \\ \psi(b_{2g}) &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 - 2\varphi_6). \end{aligned}$$

Получить молекулярные орбитали можно следующим образом: подействуем проектором на заданную орбиталь φ_1 (можно и другую) и получим сумму орбиталей, меняющуюся по соответственному представлению, в случае двумерных представлений необходимо действовать оператором проекции на две разные орбитали – а затем симметризовать их:

$$\psi_{1,2}(e) = \frac{1}{\sqrt{2}}(P_e(\varphi_1) \pm P_e(\varphi_2)).$$

Получающиеся молекулярные орбитали приведены на рисунке ниже:



Расщепление орбиталей металла в кристаллическом поле

Для начала рассмотрим ион металла, внешним (заполняемым в данный момент) электронным уровнем является $3d$, находящийся внутри кристаллической структуры определённой точечной симметрии. Энергетическое состояние такого элемента описывается гамильтонианом следующего вида:

$$\mathcal{H} = \sum_i \left\{ \frac{p_i^2}{2m} - \frac{Z^2}{r_{i\mu}} + \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_j \xi_{ij} l_i s_j + \gamma_{i\mu} j_i I_{i\mu} \right\} + V_{\text{cryst}},$$

где первый член отвечает кинетической энергии, второй - кулоновскому взаимодействию между электронами и ядрами, третий - кулоновскому взаимодействию электронов иона с электронами кристалла, четвёртый отвечает спин-орбитальному взаимодействию электронов в ионе и пятый - гипертонкой структуре взаимодействия между электронами и ядром иона.

В зависимости от силы кристаллического поля, роль разных факторов выходит на первый план:

- в случае слабого поля главную роль играет спин-орбитальное взаимодействие, а кристаллический потенциал рассматривается как возмущение,
- в случае сильного поля в первую очередь основную роль играет потенциал кристаллического поля.

В дальнейшем мы будем рассматривать именно второй случай.

Свободный атом имеет полную шаровую симметрию: любое вращение вокруг любой оси - операция симметрии. В этом миникурсе бесконечные и непрерывные группы не будут рассматриваться, поэтому мы воспользуемся некоторыми результатами квантовой механики без доказательства. Так, известно, что сферические гармоники $Y_{lm}(\theta, \phi)$ (θ - полярный угол, ϕ - азимутальный угол) являются базисными функциями для группы всех вращений:

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi},$$

где $P_l^m(x) = (1-x^2)^{1/2|m|} \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_l(x)$ - полином Лежандра, где $P_l(x)$ отвечают следующей производящей функции $1/\sqrt{1-2sx+x^2} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(x)s^l$. Для сферических гармоник $Y_{l,-m}(\theta, \phi) = (-1)^m \overline{Y_{lm}(\theta, \phi)}$.

Для каждого l сферические гармоники задают нечётномерное представление группы вращений. В частности, для $l=2$ это представление пятимерно.

Факт. Если мы изменим ось квантования (полярную ось), то “новые” сферические гармоники $Y_{l'm'}(\theta', \phi')$ и “старые” $Y_{lm}(\theta, \phi)$ связаны линейным преобразованием базисных функций, если $l'=l$:

$$P_R Y_{l'm'}(\theta', \phi') = \sum_m (D_R^l)_{mm'} Y_{lm}(\theta, \phi).$$

Выбор оси z произволен, в качестве таковой выберем ту ось, вокруг которой происходит вращение.

Тогда $P_\alpha Y_{lm}(\theta, \phi) = Y_{lm}(\theta, \phi - \alpha) = e^{-im\alpha} Y_{lm}(\theta, \phi)$. Значит матрица этого оператора имеет диагональный вид, найдём её след:

$$\chi^l(\alpha) = \sum_{m=-l}^{m=l} e^{-im\alpha} = e^{-il\alpha} \left[\frac{e^{-i(2l+1)\alpha} - 1}{e^{-i\alpha} - 1} \right] = \frac{\sin \left[\left(l + \frac{1}{2} \right) \alpha \right]}{\sin \left[\left(\frac{1}{2} \right) \alpha \right]},$$

Теперь определим характеры, соответствующие другим элементам симметрии:

- центр инверсии:

$$P_i Y_{lm}(\theta, \phi) = Y_{lm}(\pi - \theta, \pi - \phi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \phi)$$

Значит, $\chi^l(i) = (-1)^l (2l + 1)$.

- зеркально-поворотная ось:

$$\chi^l(S_n) = \chi^l(C_{n/2} \times i) = (-1)^l \frac{\sin \left[\left(l + \frac{1}{2} \right) \alpha \right]}{\sin [\alpha/2]}.$$

- плоскость симметрии:

$$\chi^l(\sigma) = \chi^l(C_2 \times i) = (-1)^l \cos(\pi l).$$

В случае октаэдрической симметрии получим (для $l=2$):

$$\chi(\Gamma) \begin{matrix} e & 8C_3 & 3C_2 & 6C_2' & 6C_4 & i & 3iC_4^2 & 6iC_4 & 6iC_2' & 8iC_3 \\ 5 & -1 & 1 & 1 & -1 & 5 & 1 & -1 & 1 & -1 \end{matrix}$$

Легко разложить это представление в сумму неприводимых для группы O_h : $\Gamma = T_{2g} + E_g$.

Тем самым, мы получаем трёхкратновырожденный уровень и двукратновырожденный. Какой из них выше по энергии? На этот вопрос ответ данными методами мы получить не можем. Однако, легко заметить, что из закона сохранения энергии следует, что, если разницу в энергиях между этими уровнями обозначить за Δ , то уровень T_{2g} отличается по энергии от начального на $2/5\Delta$, а E_g на $-3/5\Delta$.

Рассмотрим молекулу химического соединения. Помимо различных физических свойств (температура плавления, кипения), определение которых с достаточной точностью не всегда легко, и которые не являются уникальной характеристикой данного соединения, существует ряд свойств, которые позволяют идентифицировать то или иное соединение.

Правила отбора. ИК- и КР- (Раман) спектроскопия.

Рассмотрим оператор перехода молекулы из одного квантового состояния в другое под действием электромагнитного излучения имеет вид:

$$\hat{F} = \sum e^{i kr} \hat{P} \cdot n,$$

где k – волновой вектор электромагнитного излучения, n – единичный вектор, перпендикулярный направлению распространения волны, т.е. параллельный электрическому полю, а $\hat{P} = -i\hbar\nabla_r$ – оператор импульса. Суммирование производится по всем атомам в молекуле.

Поскольку размер молекул достаточно мал, то можно считать, что $e^{i kr} = 1$, кроме того, если ψ_i, ψ_j – квантовые состояния, то $\left(\psi_j, \frac{\partial\psi_i}{\partial x}\right) = -\frac{m}{\hbar^2}(E_j - E_i)(\psi_j, x\psi_i)$ ¹.

Таким образом, правила отбора определяются представлениями вектора r , которому пропорционален дипольный момент ($\mu = er$), на направление поля в электромагнитной волне. Т.е. для разрешённых переходов неприводимые компоненты представления должны быть неприводимыми представлениями сдвигов. Если переход разрешён не по всем координатам, то такой переход называется поляризованным. В некоторых случаях приближения $e^{i kr} = 1$ недостаточно, тогда экспоненциальный множитель разлагают в ряд. В этом случае получают элементы, соответствующие мультипольному приближению.

Помимо переходов в электрическом дипольном приближении могут происходить переходы под действием магнитной компоненты световой волны. В таком случае, первый ненулевой элемент содержит магнитный диполь $\frac{e}{2mc}r \times p$, такие переходы называются магнитными дипольными.

В общем случае, разрешённые электрические дипольных переходов (их интенсивность выше, чем у мультипольных и магнитных дипольных) определяются неприводимыми представлениями компонент вектора сдвига (x, y, z) и поворота (R_x, R_y, R_z) .

В дальнейшем речь будет идти о ИК- и КР-активных колебаниях. Для нелинейной молекулы, как легко заметить, может наблюдаться $3N - 6$ нормальных колебаний.

Базисные функции для представлений.

Пример 3. Рассмотрим точечную группу симметрии D_3 и определим базисные функции для них. Для этого напишем элементы симметрии в матричном виде:

$$R(C_3) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad R(C_2(1)) = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad R(C_2(2)) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad R(C_2(3)) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}.$$

Таким образом, как легко видеть, базисные функции, приведённые в таблице ниже преобразуются по соответствующим представлениям.

1. Это следует из сопряжённости операторов импульса и координаты в квантовой механике.

$D_3(32)$			E	$2C_3$	$3C'_2$
$x^2 + y^2, z^2$	R_z, z	A_1	1	1	1
		A_2	1	1	-1
$\left. \begin{matrix} (xz, yz) \\ (x^2 - y^2, xy) \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} (x, y) \\ (R_x, R_y) \end{matrix} \right\}$	E	2	-1	0

Базисные функции, обозначенные R_α отвечают угловому моменту вокруг оси α и имеют вид $R_\alpha = \beta p_\gamma - \gamma p_\beta$. Поэтому для многих групп (x, y, z) преобразуются не так, как (R_x, R_y, R_z) , поскольку последние преобразуются также как аксиальный вектор $\mathbf{r} \times \mathbf{p}$.

Теперь мы спокойно можем определить ИК- и КР-активные колебания. Для этого надо разложить представление отвечающее $3N - 6$ нормальным колебаниям на неприводимые компоненты. Заметим, что представление, отвечающее всем возможным $3N$ колебаниям, является прямым произведением² представления размерности N , отвечающего всем возможным перестановкам атомов молекулы под действием элементов симметрии и трёхмерного представления, которое соответствует изменению радиального вектора (x, y, z) под действием точечной группы. Последнее получается в качестве прямой суммы тех представлений, для которых (x, y, z) являются базисными. Сделаем это на конкретных примерах:

Пример 4. Молекула воды (H_2O). Данная молекула, как мы уже обсуждали имеет точечную группу симметрии C_{2v} .

Таблица её характеров:

$C_{2v}(2mm)$			E	C_2	σ_v	σ'_v
x^2, y^2, z^2	z	A_1	1	1	1	1
xy	R_z	A_2	1	1	-1	-1
xz	R_y, x	B_1	1	-1	1	-1
yz	R_x, y	B_2	1	-1	-1	1

Несложно выписать трёхмерное (по числу атомов) представление соответствующее перестановкам атомов элементами симметрии данной молекулы, такой представление часто обозначается Γ_a (или $\Gamma_{a.s.}$)³. Характер данного представления следующий:

$$\begin{array}{cccccc} C_{2v} & e & C_2 & \sigma_v & \sigma'_v & \\ \Gamma_a & 3 & 1 & 3 & 1 & \end{array}$$

Это представление приводимо и раскладывается в $2A_1 + B_1$.

Представление, по которому преобразуются векторы (смотри таблицу характеров выше) имеет вид $A_1 + B_1 + B_2$.

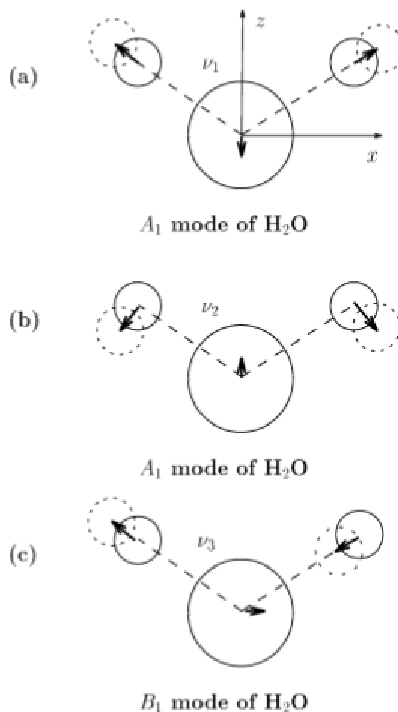
Значит, представление, соответствующее нормальным колебаниям имеет вид:

$$\Gamma_a \otimes \Gamma_{\text{vec}} = (2A_1 + B_1) \otimes (A_1 + B_1 + B_2) - (A_1 + B_1 + B_2) - (A_2 + B_1 + B_2) = (3A_1 + 3B_1 + 2B_2 + A_2) - (A_1 + B_1 + B_2) - (A_2 + B_1 + B_2) = 2A_1 + B_1.$$

2. Подробнее об этом будет рассказано чуть ниже.

3. a - atoms, $a.s.$ - atomic sites.

Теперь неплохо бы понять, как эти колебания устроены. Оказывается, так:



Чтобы получить сами колебания надо воспользоваться проекционным оператором $- P_{\Gamma_i}(\cdot) = \frac{1}{|G|} \sum_{g \in G} \chi_g R_g(\cdot)$. Такие операторы, как мы уже говорили, выделяют из представления Γ подпространство векторов атомных смещений, преобразующихся по представлению Γ_i . Эти операторы действительно являются проекторами в обычном понимании, т.е.

$$P_{\Gamma_i} P_{\Gamma_j} = P_{\Gamma_j} P_{\Gamma_i} = 0 \quad (i \neq j),$$

$$P_{\Gamma_i} P_{\Gamma_i} = P_{\Gamma_i}.$$

Таким образом для молекулы воды получаем три колебания (они все ИК- и Раман-активны).

Пример 5. Рассмотрим молекулу этилена (C_2H_4), точечная группа её симметрии – D_{2h} .

В случае этилена легко получить, что

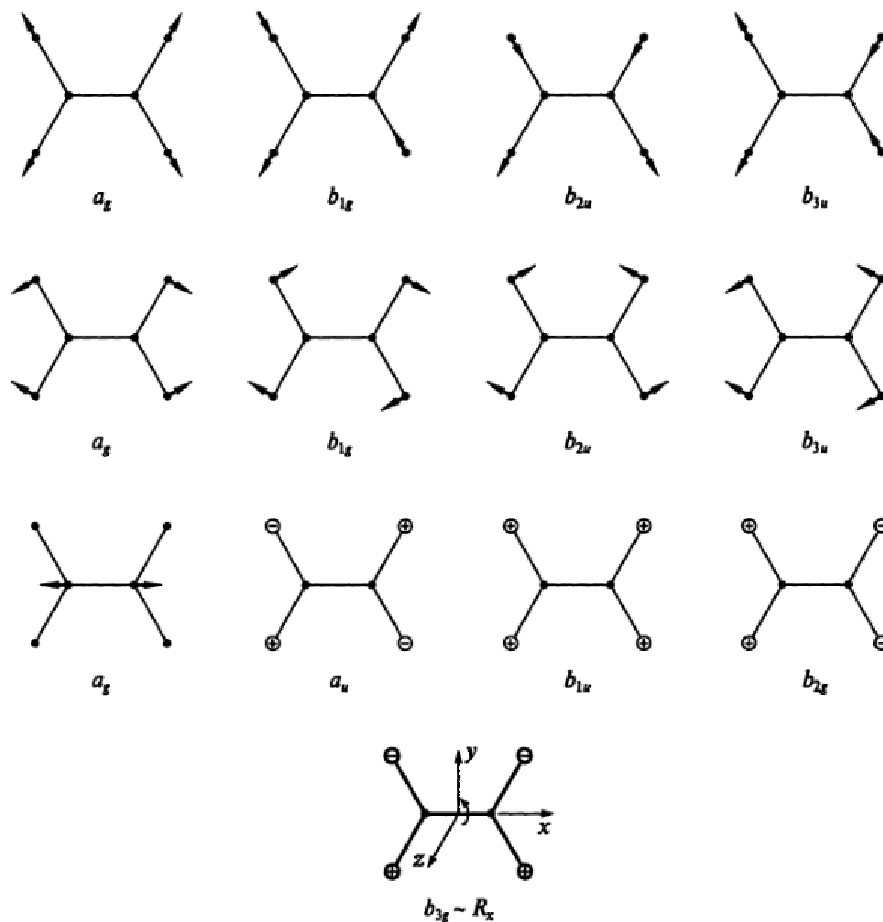
$$\begin{array}{cccccccc} D_{2h} & e & C_2^z & C_2^y & C_2^x & i & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} & \sigma_{yz} \\ \Gamma_a \otimes \Gamma_{\text{vec}} & 18 & 0 & 0 & -2 & 0 & 6 & 2 & 0 \end{array}$$

Вычитая, колебания отвечающее перемещению и вращению молекулы как целого имеем следующее представление:

$$\begin{array}{cccccccc} D_{2h} & e & C_2^z & C_2^y & C_2^x & i & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} & \sigma_{yz} \\ \Gamma & 12 & 2 & 2 & 0 & 0 & 6 & 2 & 0 \end{array},$$

раскладывая которое по неприводимым компонентам получим $\Gamma = 3a_g + 2b_{1g} + b_{2g} + a_u + b_{1u} + 2b_{2u} + 2b_{3u}$.

Соответствующие колебания имеют вид:



В общем случае, можно не выписывать представление Γ_{vec} , а смотреть, на каких элементах симметрии лежат различные атомы, а затем, используя таблицу ниже и учитывая число сохраняемых атомов выписывать представление всех колебаний.

E	C_2	C_3	C_4	C_6	i	σ	S_6	S_4	S_3
3	-1	0	1	2	-3	1	0	-1	-2

Выше шла речь о произведении представлений V и W – это представление, которое задаётся на тензорном произведении пространств $V \otimes W$ формулой

$$(\rho \otimes \tau)_g(v \otimes w) = \rho_g v \otimes \tau_g w,$$

для всех $g \in G, v \in V, w \in W$. Важным свойством этой конструкции, которым мы уже успели воспользоваться, является то, что характер произведения равен произведению характеров (для этого достаточно заметить, что матрица произведения разбивается на клетки, в каждой из которых стоит элемент $(R(\rho_g))_{ij} \cdot R(\tau_g)$).

7. Решётки, группы симметрии кристаллов

На первой лекции мы рассматривали теорему, что преобразование евклидова пространства является движением тогда и только тогда, когда это преобразование раскладывается в сумму линейного ортогонального и сдвига на некоторый вектор.

Ясно при этом, что вектор этого сдвига соответствует тому, куда переходит 0. Рассмотрим случай $n = 3$, тогда линейный ортогональный φ соответствующий нашему движению Φ сохраняет некоторую прямую, при этом дополнительное (ортогональное) подпространство к этой прямой имеет размерность 2, причём в этой плоскости φ является просто поворотом на какой-то угол. Значит, если мы учтём наличие сдвига на вектор $b \in L$ (сохраняющейся прямой), то получим винтовое движение Φ .

Предложение 6. *Рассмотрим гомоморфизм группы всех изометрий на группу ортогональных операторов, определённый выше (сопоставляем движению его ортогональную компоненту). Тогда, ядро этого гомоморфизма – подмножество всех сдвигов, в частности, эта подгруппа нормальна.*

Более того, это утверждение верно для подгруппы движений евклидова пространства, при этом подгруппа сдвигов изоморфна некоторой решётке. Решётка – это дискретная свободная абелева группа ранга n (т.е. группа, обладающая базисом из n элементов) в n -мерном пространстве.

При этом, что очень важно, данная решётка сохраняется всеми ортогональными преобразованиями, соответствующими элементам группы Γ (подгруппа в группе всех движений).

Строго говоря, вышесказанные утверждения требуют доказательства, однако они являются по большей части техническими и при желании с ними можно ознакомиться в [1, 2].

Определение 7. *Подмножество K евклидова пространства E называется кристаллическим, если группа его симметрий $\text{Sym}(K)$ обладает следующими свойствами:*

1. *для любой точки $A \in E$ существует такое число $\varepsilon_A > 0$, что если некоторый элемент симметрии переводит точку A в точку B , находящуюся на расстоянии меньше, чем ε , то на самом деле, $A = B$. Это свойство называется дискретностью;*
2. *Для двух произвольных точек A из нашего подмножества K и точки B евклидова пространства при любом наперёд заданном положительном ε найдётся такой элемент Φ , который переводит точку A в ε -окрестность (шар радиуса ε) точки B . Это условие задаёт однородность.*

Замечание. Эти условия часто называют условиями Бориса Николаевича Делоне.

Теорема 8. *(Шёнфлис-Биберах). Пусть Γ – группа симметрий некоторого кристаллического множества K в евклидовом пространстве и $T(\Gamma)$ – все сдвиги из группы симметрий K . Тогда фактор-группа $G = \Gamma/T(\Gamma)$ конечна, а аддитивная подгруппа, соответствующая сдвигам, является решёткой в евклидовом пространстве.*

Набросок доказательства этой теоремы будет в заключительной, четвёртой, лекции. Все группы движений кристаллических множеств (или, попросту говоря, кристаллов) называются *кристаллографическими* группами. Конечная группа G из теоремы Шёнфлиса-Бибераха на самом деле является точечной группой симметрии. При этом кристаллографическая группа *симморфная*, если она является полупрямым произведением группы сдвигов на точечную группу симметрии.

Решив задачу 10 из первого листка, можно было получить, что в кристалле могут быть оси только 1, 2, 3, 4 и 6 порядков. При этом, известно утверждение, что конечные группы в $O(2, \mathbb{R})$ являются подгруппами циклической группы или группы диэдра.

Решётку, соответствующую сдвигам, называют *решёткой Браве*.

Можно увидеть, что в двумерном случае всего может быть пять вариантов:

1. базисные вектора решётки имеют разную длину и не перпендикулярны, тогда они порождают параллелограмм, а максимальная точечная группа данной решётки – циклическая порядка 2.
2. если длины базисных векторов разные, но они перпендикулярны, то они порождают прямоугольник и точечная группа симметрий содержится в группе диэдра D_2 .
3. возможно, что длины равны, но разность не равна меньшей и базисные вектора не перпендикулярны, тогда они порождают ромб. Точечная группа опять же содержится в D_2 , но мы можем выбрать новый базис и получим центрированную решётку.
4. если их длины равны и они перпендикулярны, то базисные вектора порождают квадрат. Точечная группа содержится в D_4 .
5. если длины одинаковы, базисные вектора не перпендикулярны, но длина разности равна меньшему, то у нас рождается ромб, а максимальная точечная группа - группа диэдра D_6 .

Некоторая литература:

по решёткам:

- [1] Кострикин А.И., Введение в алгебру, часть II. Линейная алгебра.
- [2] Артамонов В.А., Словохотов Ю.Л., Группы и их приложения в физике, химии, кристаллографии.