химфак МГУ, осень 2009

Строение кристаллических веществ и материалов

Лекция № 4
Симметрия молекул и фигур.
Конечные точечные группы

Идеальный кристалл –
это бесконечная периодическая структура,
т.е. «фигура», составленная из атомов

Как любая геометрическая фигура,
кристалл обладает *симметрией*

По сравнению с молекулами,
у кристаллов очень высокая симметрия

Симметрией определяются
очень многие свойства кристаллов

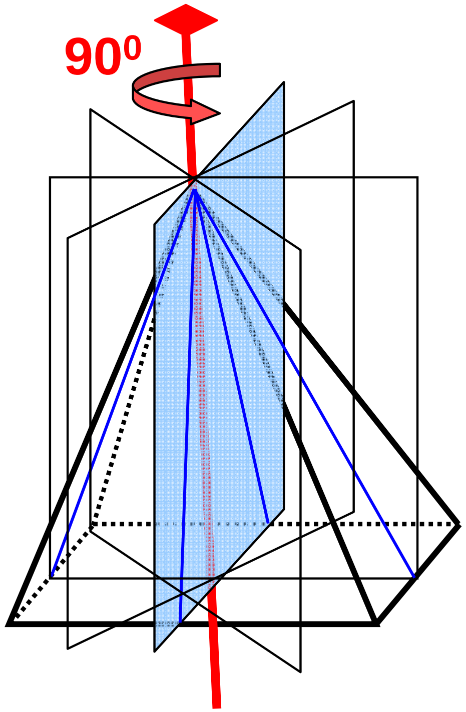
Преобразования геометрической фигуры: любые изменения положения в пространстве всей фигуры или ее составных частей

сдвиги, ~~деформации~~, повороты, отражения
и их сочетания (~~кручения~~, инверсия и др.)

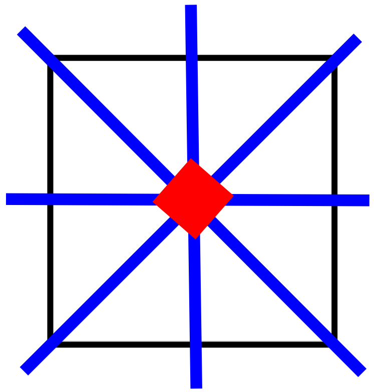
Тождественное преобразование: фигура не преобразуется

Фигура ***симметрична***, если существуют преобразования, переводящие ее в саму себя.
Такие преобразования называются
операциями симметрии.

тетрагональная пирамида



(вид сверху)



Совокупность всех операций симметрии фигуры называется ее ***группой***

Число операций в группе: ***порядок группы***

Графический символ операции: ***элемент симметрии***

Симметрия молекул и конечных фрагментов кристалла: точечные группы

система
Шёнфлиса

Симметрия кристаллов и бесконечных «структурных мотивов»:
пространственные группы

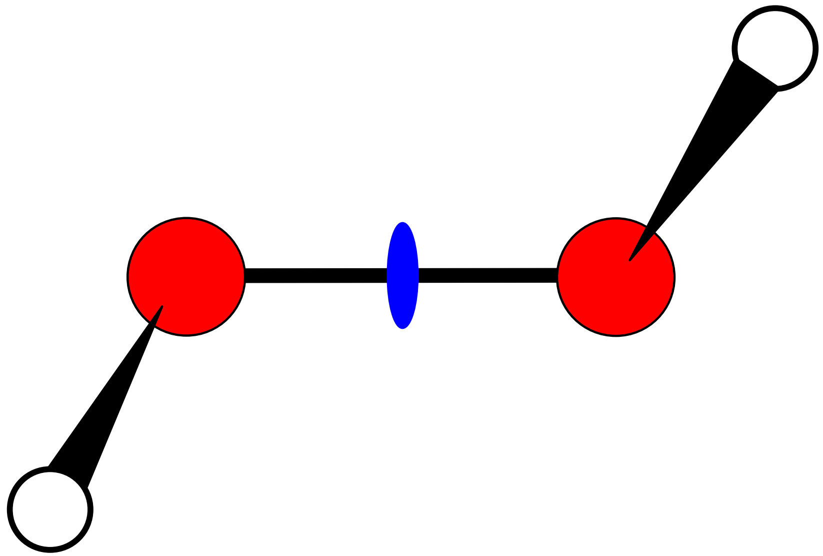
международная система
Германа-Могена

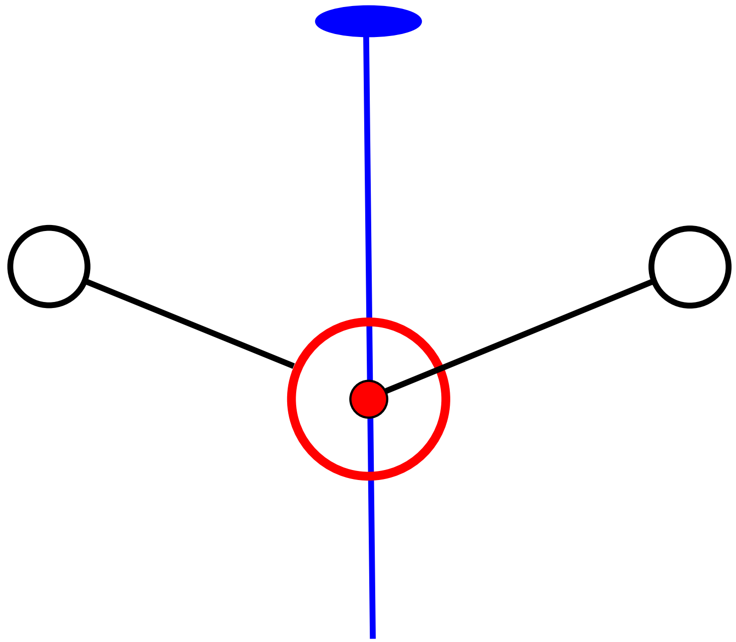
Произведение операций симметрии:
их последовательное выполнение

Произведение двух любых операций симметрии фигуры = операция симметрии той же фигуры

«взаимодействие элементов симметрии»

Молекула H_2O_2



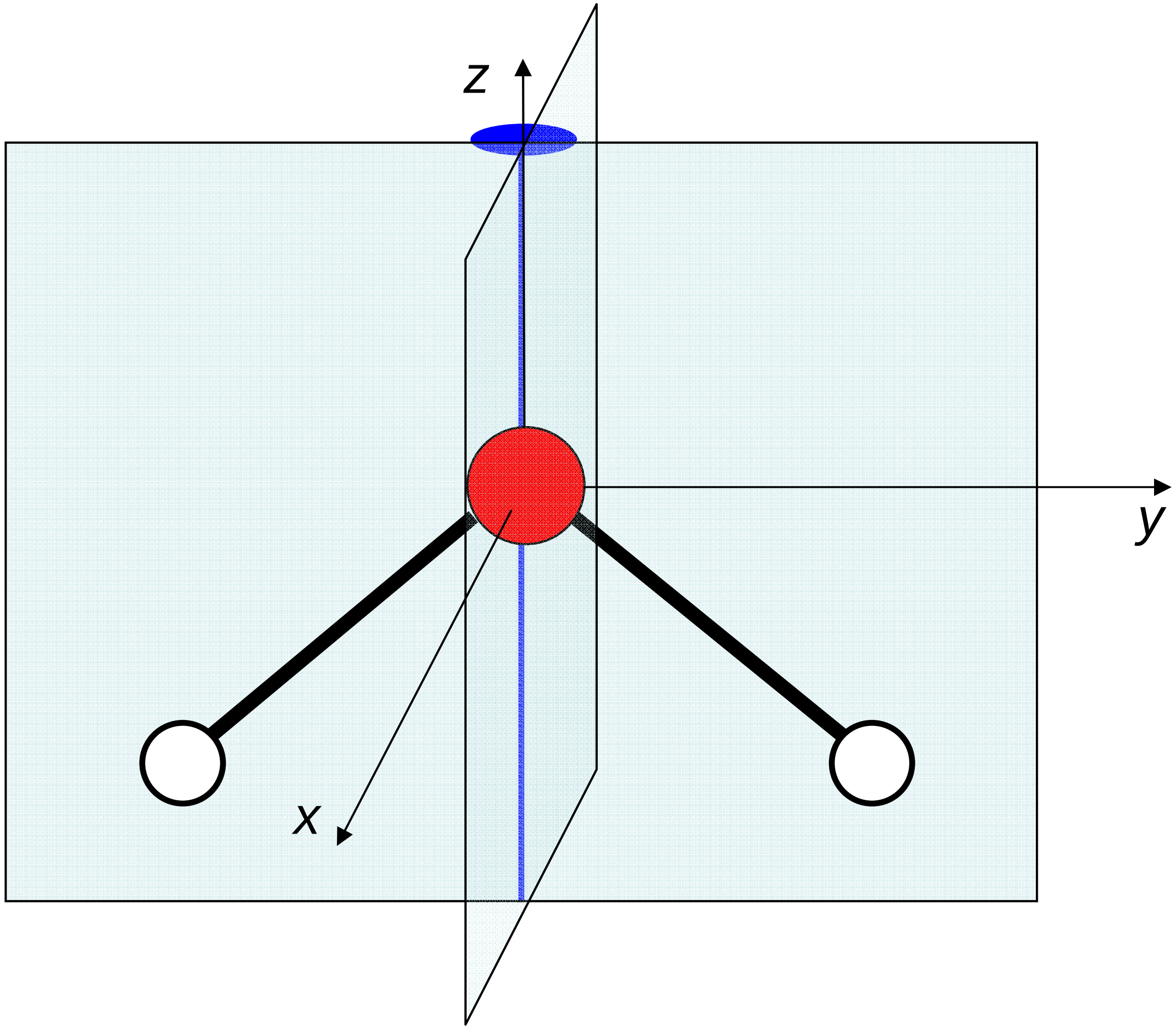


проекция Ньюмена

$\boldsymbol{C_2\,C_2 = e}$ (тождественное преобразование; входит в состав любой группы)

группа $\mathbf{C_2}$: { $\boldsymbol{C_2}$, $\boldsymbol{e}$ }

Молекула H_2O



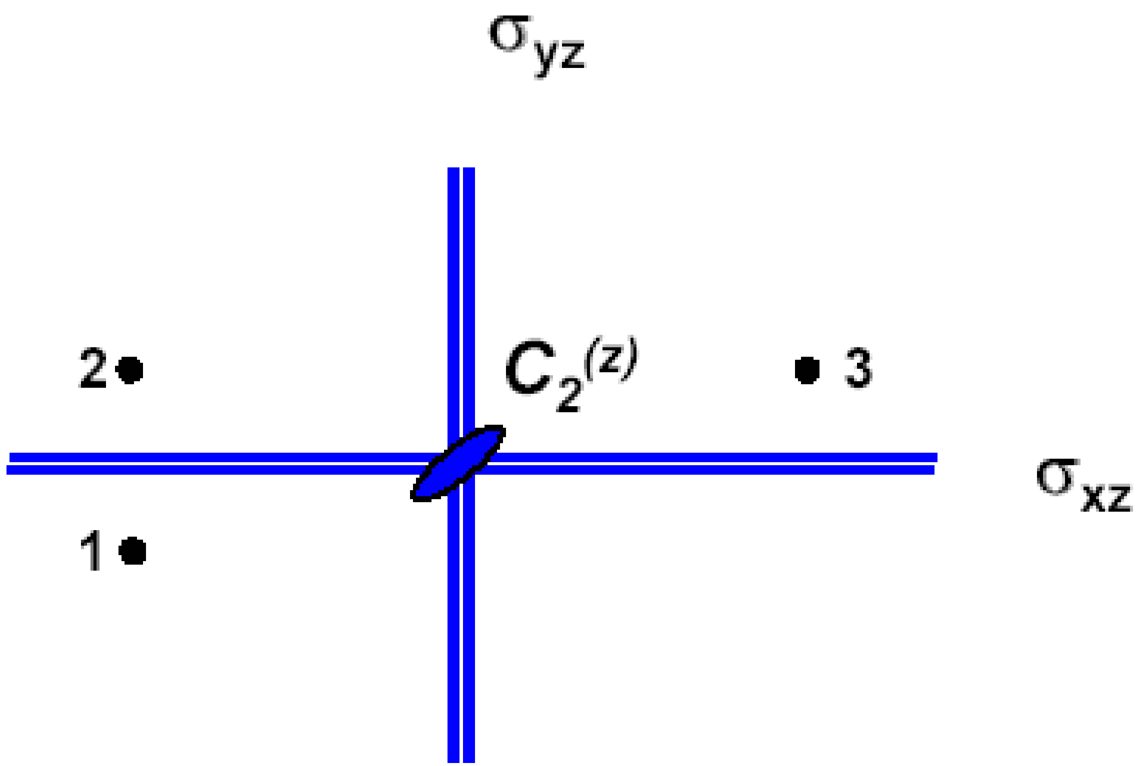
точечная группа C_{2v} (σ_{xz}, σ_{yz}, $C_2^{(z)}$, e)

Симметрия конечных фигур:
точечные группы **и**
закрытые элементы симметрии

К одной и той же точечной группе относятся многие фигуры (в частности, разные молекулы)

Поэтому для анализа симметрии достаточно рассмотреть все возможные расположения элементов симметрии в трехмерном пространстве - т.е. *графики* всех точечных групп

Набор элементов симметрии точечной группы C_{2v}



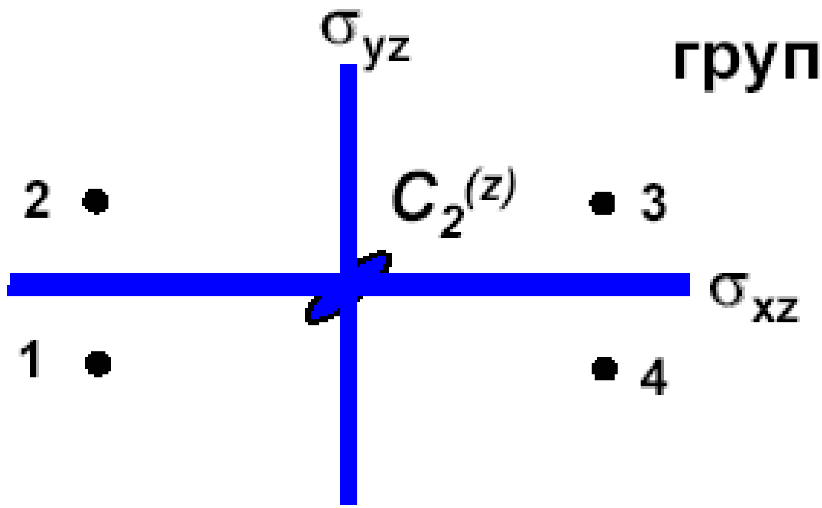
$\sigma_{yz}\,\sigma_{xz} = C_2$

«1→2» + «2→3» = «1→3»

$C_2\,\sigma_{xz} = \sigma_{yz}$

«2→1» + «1→3» = «2→3»

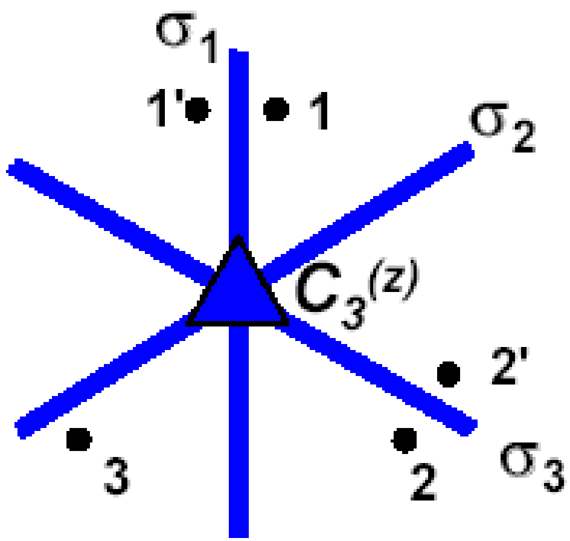
У операций точечных групп необычная алгебра!



группа C_{2v}

$$\sigma_{xz}C_2 = C_2\sigma_{xz} = \sigma_{yz}$$

(«1→3→4» = «1→2→4»)



группа C_{3v}

$\sigma_2 C_3^1 = \sigma_1$ («1→2→1'»)

$C_3^1\sigma_2 = \sigma_3$ («1→2'→3»)

т.е. $\sigma_2 C_3^1 \neq \sigma_1 C_3^1$

во многих группах «умножение» операций симметрии НЕКОММУТАТИВНО

Группа C_{2v}: $\{e, \sigma_{xz}, \sigma_{yz}, C_2^{(z)}\}$

Группа C_2: $\{e, C_2\}$

Если в группе **G** есть такие операции симметрии, которые сами образуют группу $\mathbf{G_1}$, набор этих операций называется ***подгруппой***:

$$\mathbf{G_1 \subset G}$$

например, $C_2 \subset C_{2v}$

порядок группы = **m**×(порядок подгруппы)

где **m** – целое число

Два вида закрытых преобразований симметрии

1. Собственные вращения: повороты фигуры как единого целого

2. Несобственные вращения: перестановка одинаковых частей фигуры (отражение, инверсия и их комбинации с поворотами)

Артур Шёнфлис (Arthur Shönflies), 1853 – 1928

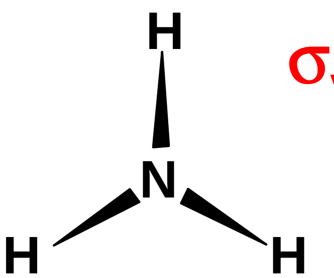
Немецкий математик, ученик Вейерштрасса и Клейна, работал в областях кинематики, геометрии, топологии, кристаллографии. В 1888-1891, параллельно с Е.С.Федоровым, вывел 230 пространственных групп. Символы кристаллографических классов «по Шёнфлису» стали основной системой обозначения точечных групп в физике, химии и спектроскопии

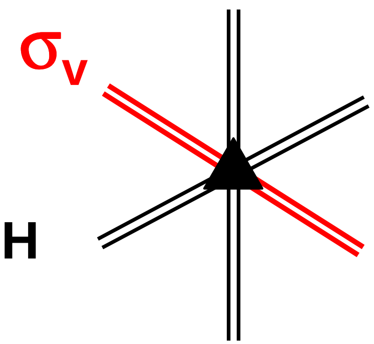
элементы симметрии по Шёнфлису

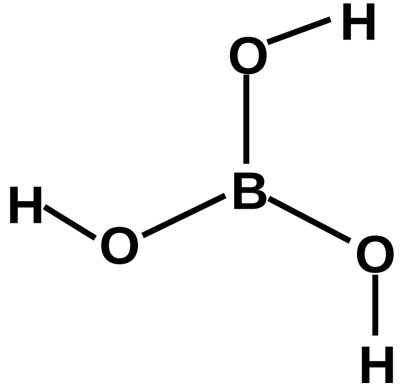
1. Поворотные оси: C_n, повороты на (2π/n)k: C_n^k
2. Зеркально-поворотные оси: S_n, повороты с отражением S_n^k

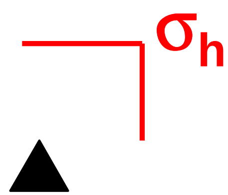
2а. В частности, $S_1=\sigma$ (отражение), $S_2=i$ (инверсия)

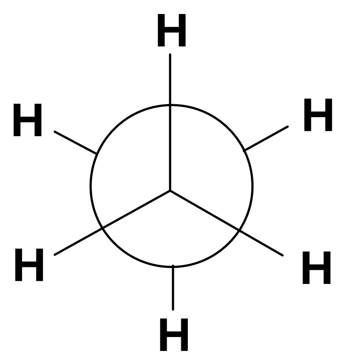
3. По расположению к осям C_n различают «вертикальные» σ_v, «горизонтальные» σ_h и «диагональные» σ_d плоскости

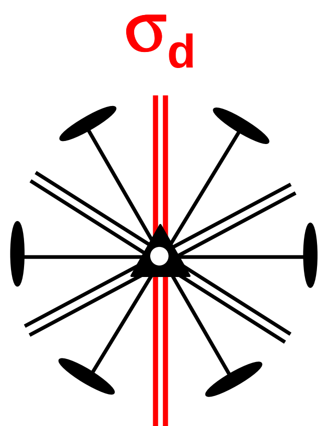




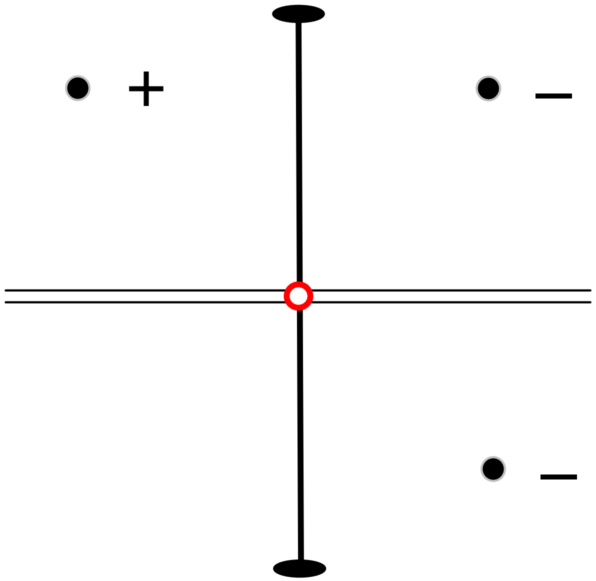








Операция инверсии

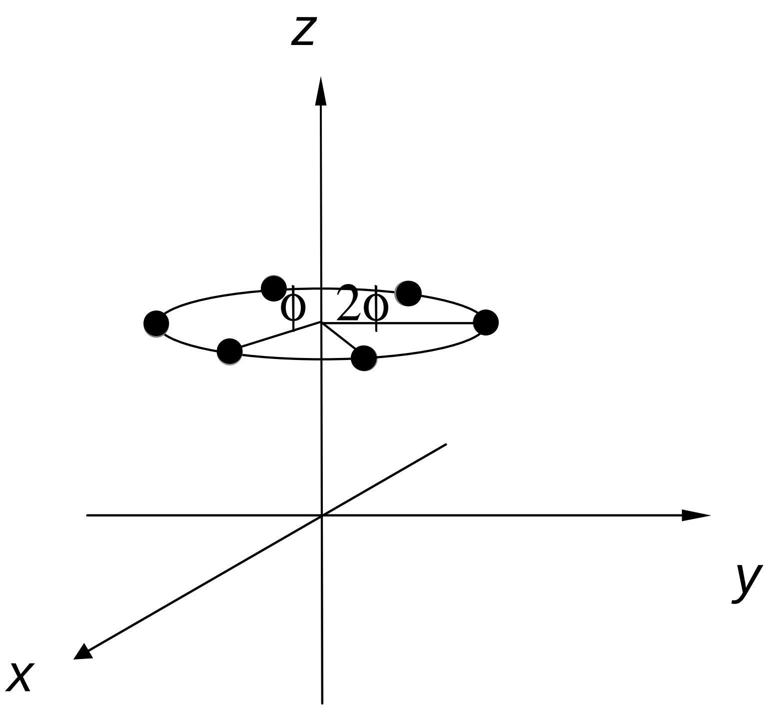


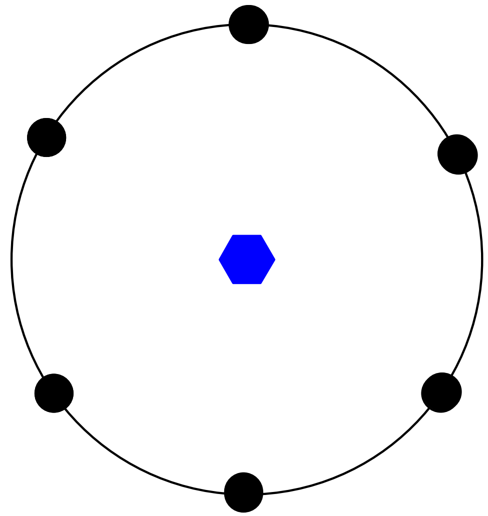
$$(x, y, z) \rightarrow (\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$$

$$C_2 \sigma = i$$

Поворот на 180° (***C₂***), отражение (σ), инверсия (***i***) –
элементы симметрии порядка 2

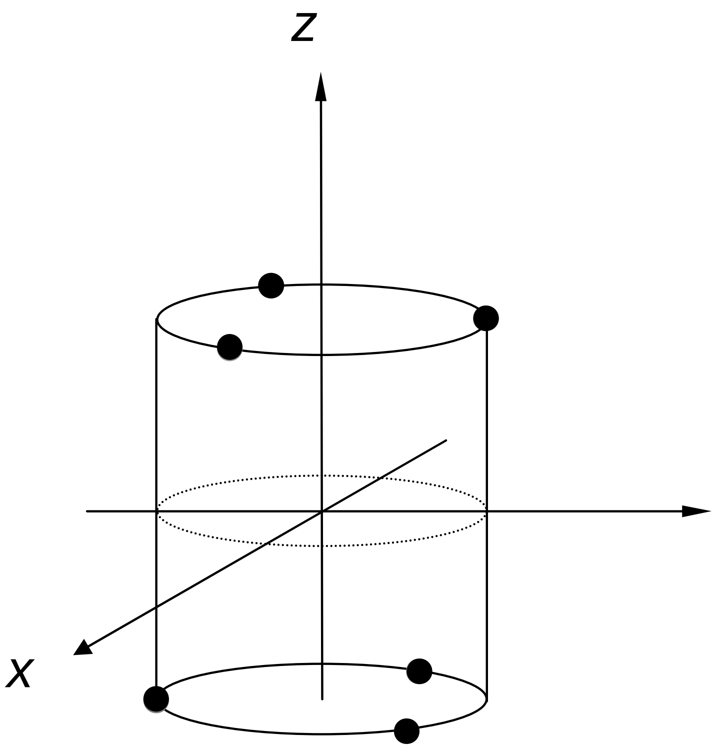
Собственные вращения на $2\pi k/n$ (C_n)



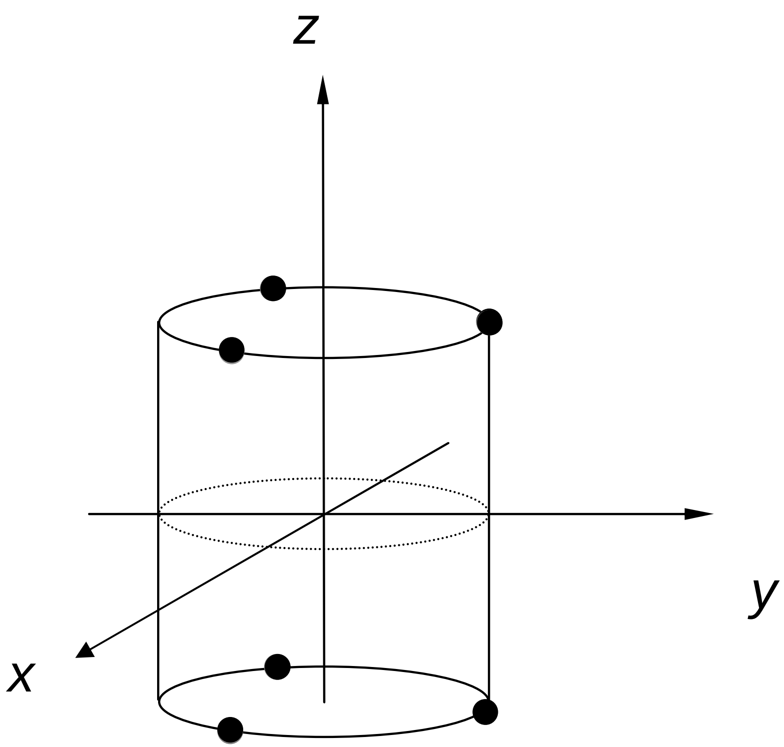


«вид сверху»
(т.е. проекция)

Несобственные вращения на $2\pi k/n$ (S_n)



n=2k
(например S_6)
связывает
вершины
антипризмы

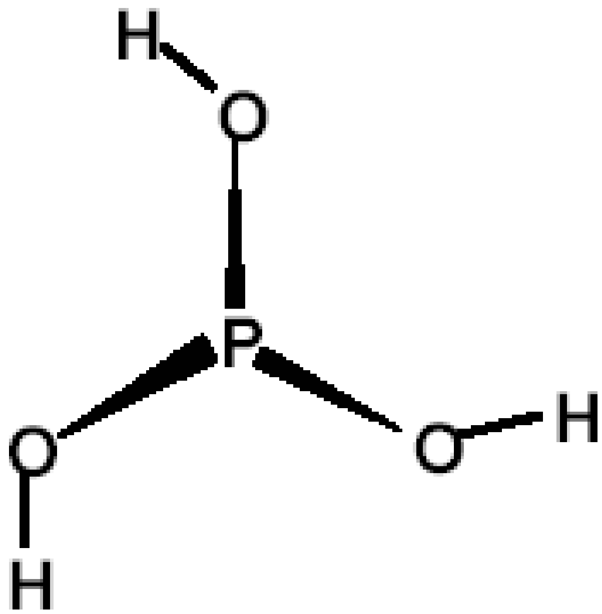


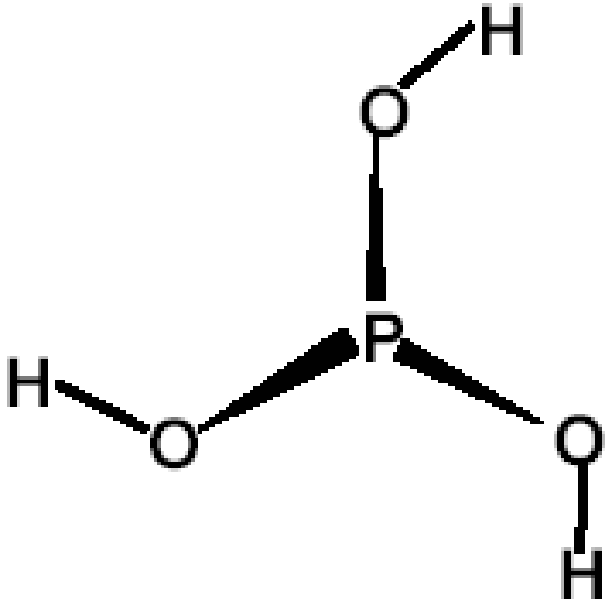
n=2k+1
(например S_3)
связывает
вершины
призмы

Трехмерная фигура (конечная или бесконечная), в группе которой нет несобственных вращений, называется **ХИРАЛЬНОЙ**

У каждой хиральной фигуры есть **две** формы (**«левая» и «правая»**), которые нельзя совместить в трехмерном пространстве

пример: молекула H_3PO_3





ИТАК:

Фигура ***симметрична***, если существуют преобразования, переводящие ее в саму себя. Они называются ***операциями симметрии***.

Элемент симметрии – это геометрический «символ» операции симметрии: ось, плоскость или центр

Симметрию конечных фигур задают ***точечные группы***, составленные из ***закрытых элементов симметрии***

Два вида закрытых преобразований симметрии

1. Собственные вращения: повороты фигуры как целого
2. Несобственные вращения: перестановка одинаковых частей фигуры (отражение, инверсия и их сочетания с поворотами).

СЕМЕЙСТВА ТОЧЕЧНЫХ ГРУПП ПО ШЁНФЛИСУ

абелевы группы

1. Одна поворотная ось C_n: группы $\mathbf{C_n}$
2. Одна «четная» зеркально-поворотная ось S_n: группы $\mathbf{S_n}$
3. Ось C_n + плоскость σ_h (+ «порожденная» S_n): группы $\mathbf{C_{nh}}$

4. Ось C_n + n «вертикальных» плоскостей σ_v : группы $\mathbf{C_{nv}}$
5. Ось C_n + n «горизонтальных» осей C_2: группы $\mathbf{D_n}$
6. Ось C_n + n $C_2{}^{\perp}$ + плоскость σ_h: группы $\mathbf{D_{nh}}$
7. Ось C_n + n $C_2{}^{\perp}$ + n «диагональных» σ_d: группы $\mathbf{D_{nd}}$

неабелевы группы при n>2

И еще 7 точечных групп высшей категории (неабелевых)

Категории симметрии

1. Низшая категория: нет осей порядка выше 2. Возможные элементы: $\boldsymbol{C_2}$, $\boldsymbol{\sigma = S_1}$, $\boldsymbol{i = S_2}$ $\boldsymbol{(e = C_1)}$

7 групп: $\boldsymbol{(C_1)}$ $\boldsymbol{C_2}$, $\boldsymbol{C_s}$, $\boldsymbol{C_i}$, $\boldsymbol{C_{2h}}$, $\boldsymbol{C_{2v}}$, $\boldsymbol{D_2}$, $\boldsymbol{D_{2h}}$

2. Средняя категория: ОДНА (и только одна) ось $\boldsymbol{C_n}$ или $\boldsymbol{S_n}$ порядка $n > 2$

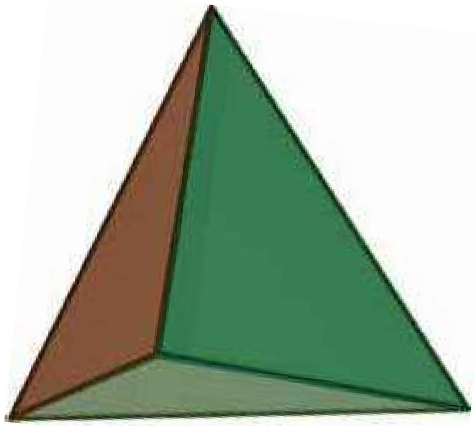
7 семейств: $\boldsymbol{C_n}$, $\boldsymbol{S_n}$ $(n=2k)$, $\boldsymbol{C_{nh}}$, $\boldsymbol{C_{nv}}$, $\boldsymbol{D_n}$, $\boldsymbol{D_{nd}}$, $\boldsymbol{D_{nh}}$

3. Высшая категория: БОЛЬШЕ ОДНОЙ оси $\boldsymbol{C_n}$ или $\boldsymbol{S_n}$ порядка $n > 2$.

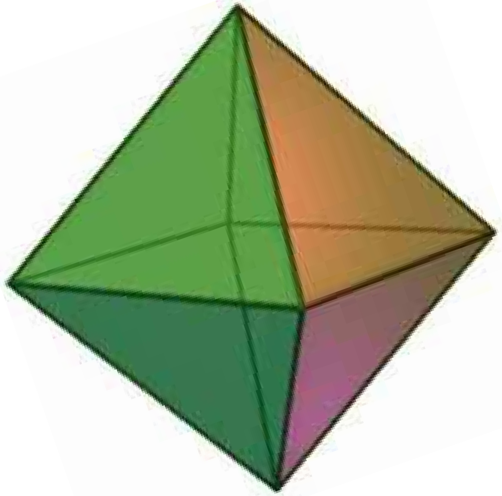
7 групп: $\boldsymbol{T}$, $\boldsymbol{T_h}$, $\boldsymbol{T_d}$, $\boldsymbol{O}$, $\boldsymbol{O_h}$, $\boldsymbol{I}$, $\boldsymbol{I_h}$

7 + 7 + 7

Правильные полиэдры (платоновы тела)

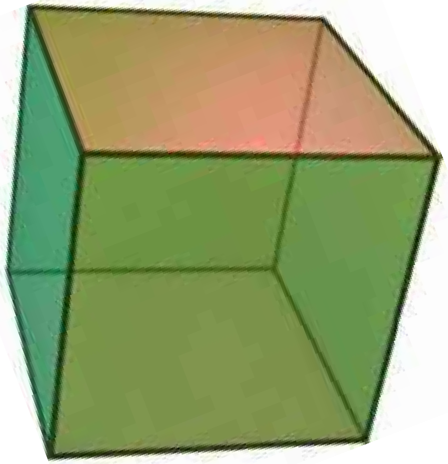


тетраэдр T_d

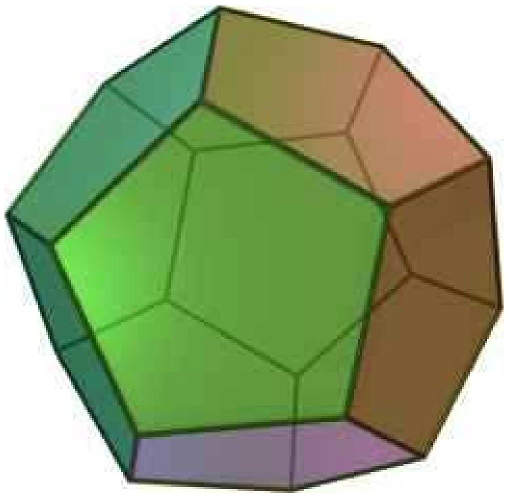


октаэдр

O_h

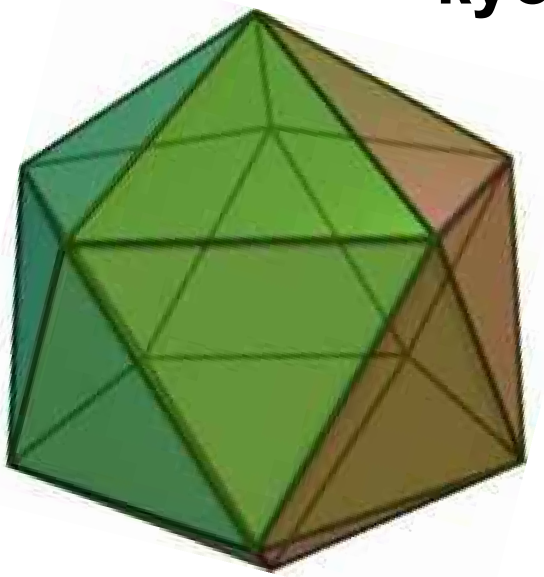


куб



пентагон-додекаэдр

I_h



икосаэдр

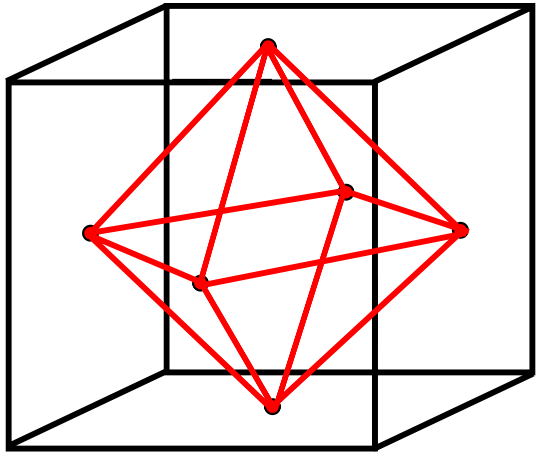
Группы высшей категории: 3 семейства

Семейство тетраэдра: $\boldsymbol{T}$, $\boldsymbol{T_h}$, $\boldsymbol{T_d}$

Семейство октаэдра: $\boldsymbol{O}$, $\boldsymbol{O_h}$

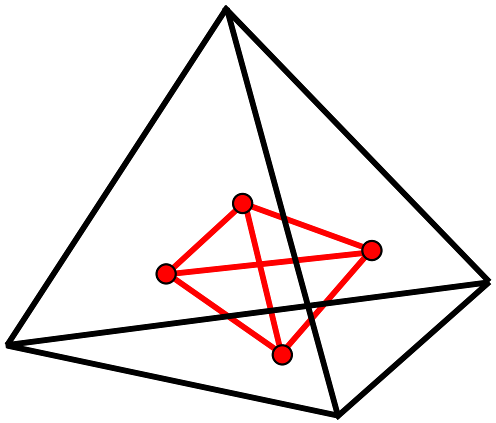
Семейство икосаэдра: $\boldsymbol{I}$, $\boldsymbol{I_h}$

Дуальные полиэдры



I. куб (гексаэдр) и октаэдр,
точечная группа O_h

II. Пентагондодекаэдр и икосаэдр,
точечная группа I_h



III. Тетраэдр дуален сам себе,
точечная группа T_d

Семейство тетраэдра

$\boldsymbol{T_d}$ (симметрия тетраэдра): четыре оси $\boldsymbol{C_3}$, три оси $\boldsymbol{S_4}$, шесть плоскостей σ_d; НЕТ ЦЕНТРА ***i*,** порядок = 24

$\boldsymbol{T}$ (все повороты тетраэдра): четыре оси $\boldsymbol{C_3}$, три оси $\boldsymbol{C_2}$**,** порядок = 12, ***хиральные фигуры***

$\boldsymbol{T_h}$: операции группы $\boldsymbol{T}$ + центр инверсии $\boldsymbol{i}$
порядок = 24

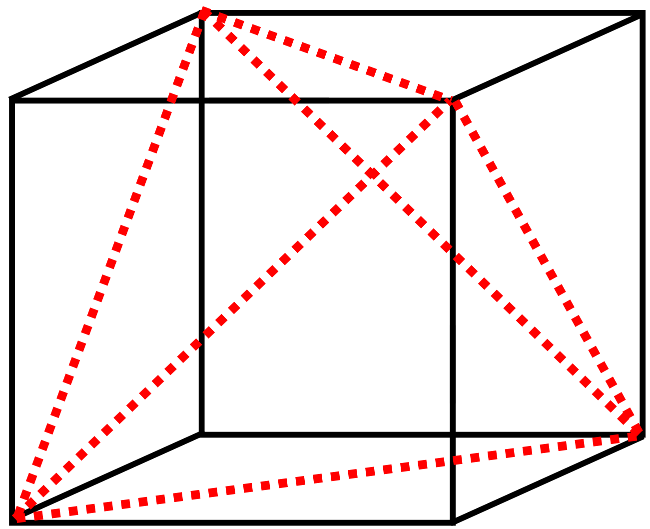
группы T, T_h, T_d

$$\boldsymbol{T \subset T_d} \text{ и } \boldsymbol{T \subset T_h}$$

Семейство октаэдра

O_h: симметрия куба и октаэдра
три оси C_4, четыре оси C_3 (S_6),
шесть осей C_2, девять плоскостей σ,
центр инверсии i; порядок = 48

O: повороты куба и октаэдра
порядок = 24, хиральные фигуры,
$O_h \supset O$, $O \sim T_d$ (изоморфны)



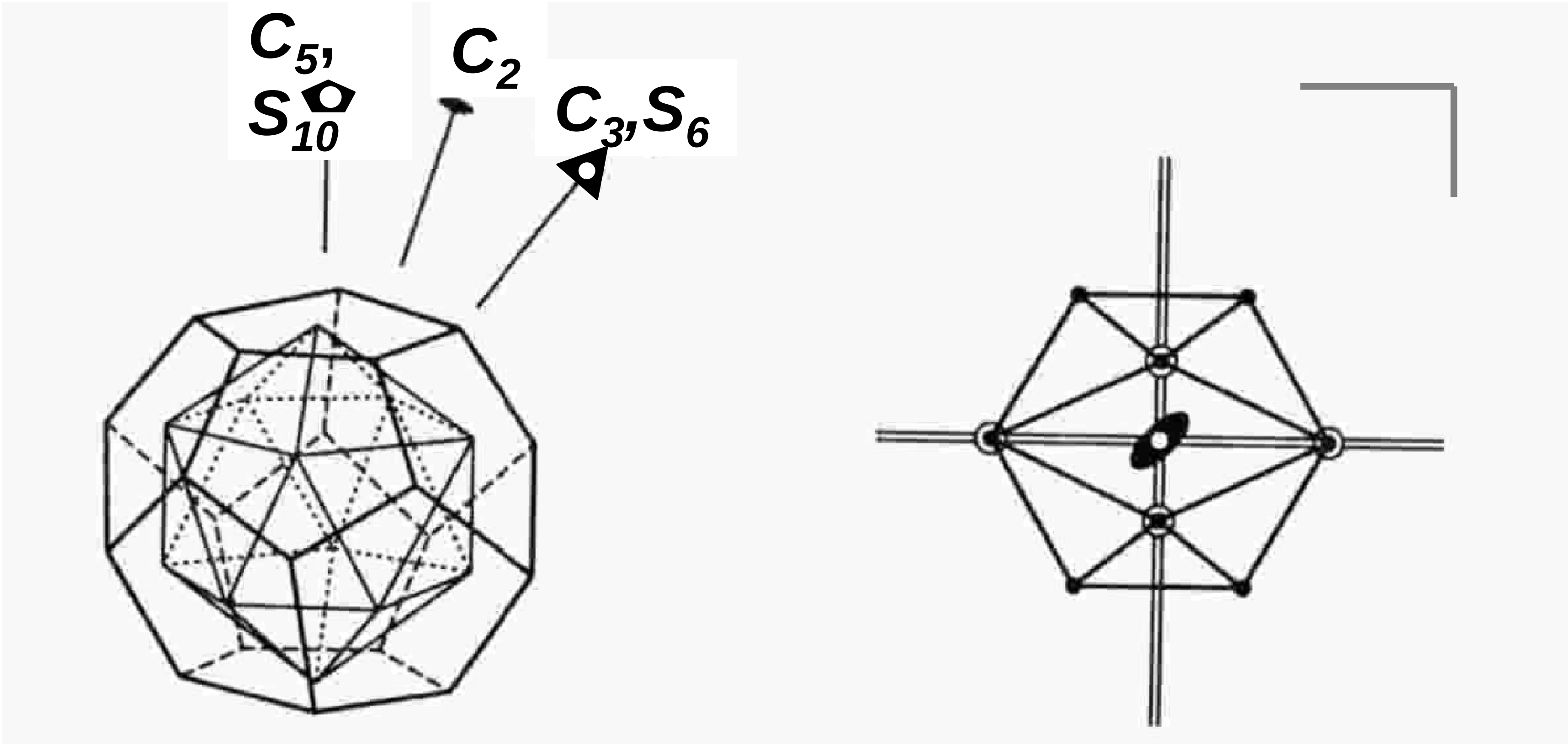
$O_h \supset T_d$

Семейство икосаэдра

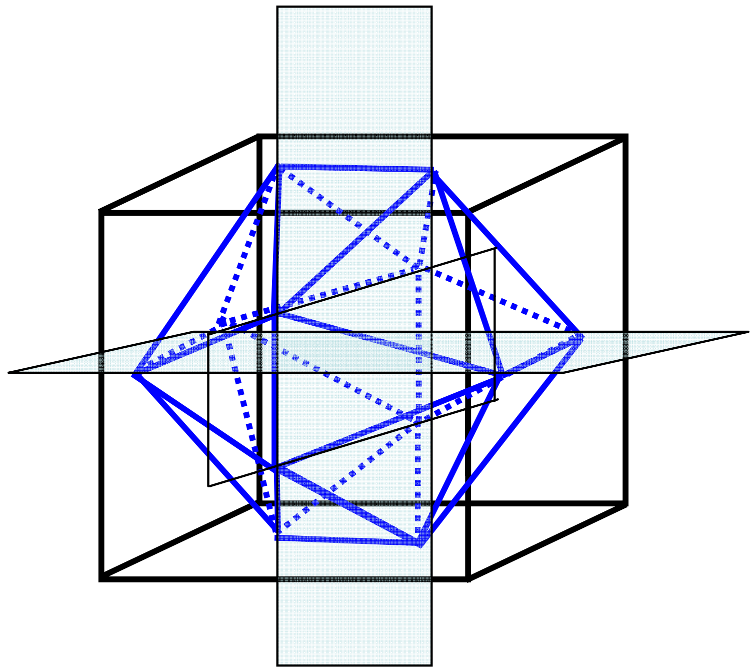
I_h: симметрия икосаэдра и пентагондодекаэдра
шесть осей C_5 (S_{10}), 10 осей C_3 (S_6), 6 осей C_2,
15 плоскостей σ, центр инверсии i; порядок = 120

I: повороты икосаэдра и пентагондодекаэдра
порядок = 60, хиральные фигуры, $I_h \supset I$

Элементы симметрии группы I_h



координатные оси $C_2^{(x,y,z)}$



икосаэдр, вписанный в куб

$$T_h = O_h \cap I_h$$

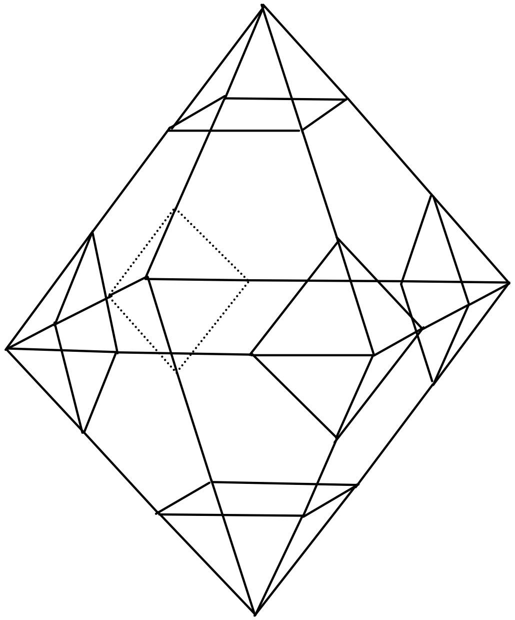
Теорема Эйлера

В – Р + Г = 2,

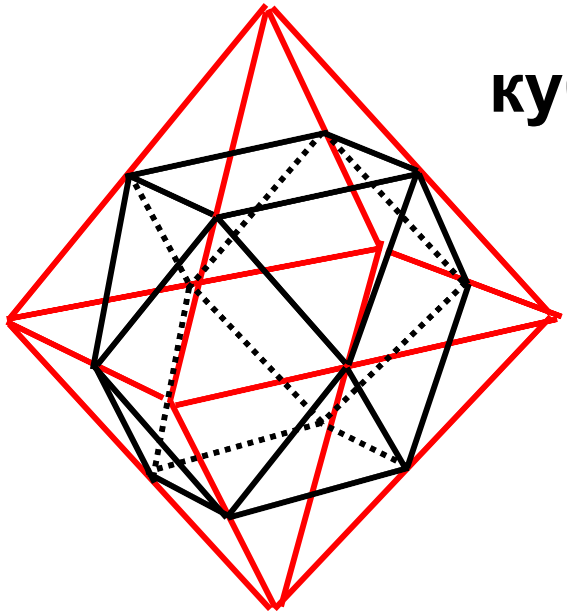
где

В – число вершин полиэдра
Р – число ребер полиэдра
Г – число его граней,

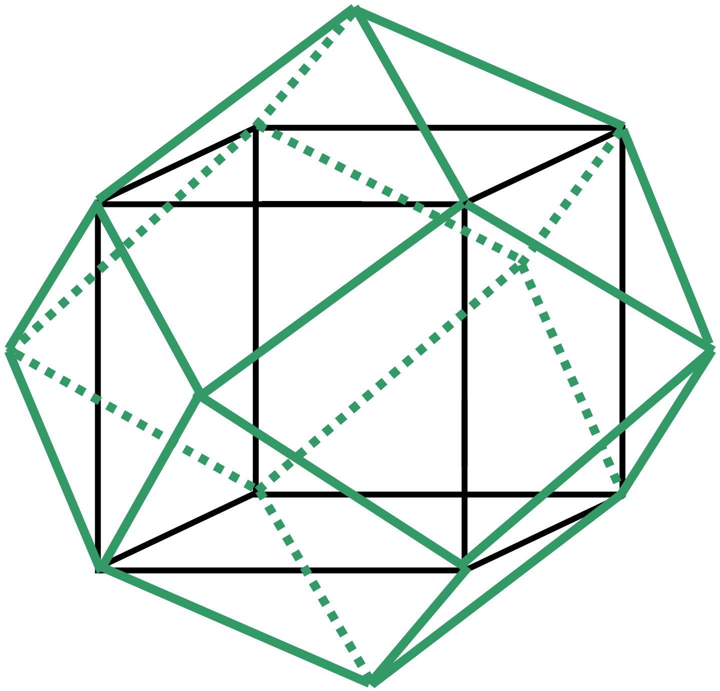
Важные полиэдры симметрии O_h



усеченный
октаэдр



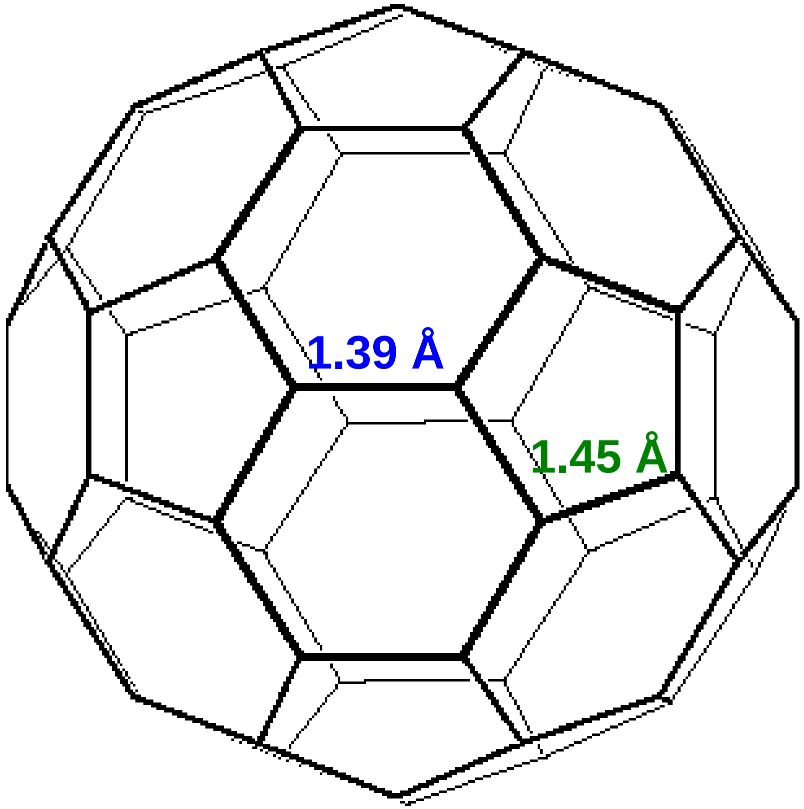
кубооктаэдр



куб с 6 «шапками»

ромбододекаэдр

Молекула C_{60}: усеченный икосаэдр (I_h)



В = 60

Г = 20+12 = 32

В – Р + Г = 2,

т.е. Р = 60 + 32 – 2 = 90

30 связей 6/6 (1.389 Å)

60 связей 6/5 (1.450 Å)

Основная литература по симметрии в кристаллографии:

П.М.Зоркий, «Симметрия молекул и кристаллических структур», МГУ, 1986

или

П.М.Зоркий, Н.Н.Афонина, «Симметрия молекул и кристаллов», МГУ, 1979;

Ю.Г.Загальская, Г.П.Литвинская, Геометрическая микрокристаллография, МГУ, 1976

Вводная литература по этой лекции:

Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон,
«Современная неорганическая химия» (Мир, 1969),
т.1, гл. 4, разд. 4.7 («Молекулярная симметрия»): стр. 139-146