Строение кристаллических веществ и материалов

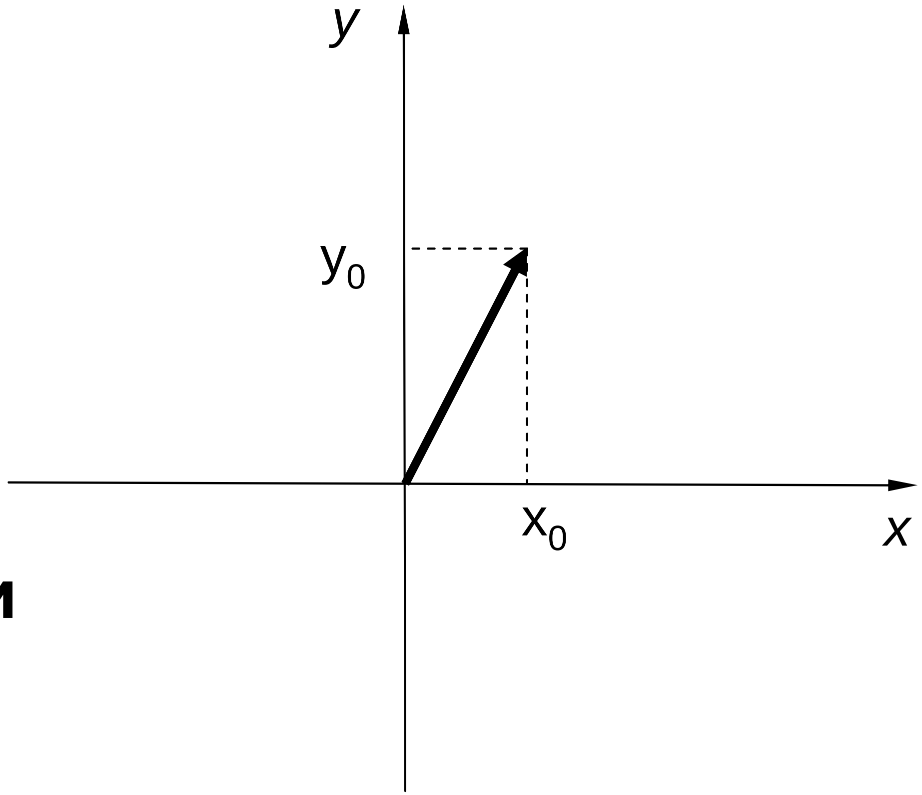
Лекция № 5
Система Германа - Могена

IUCr: International Union of Crystallography
Международный союз кристаллографов

Как преобразовать пространство: матрицы

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}$$ **матрица 2 × 2**

$$\begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \end{pmatrix}$$ **вектор на плоскости**

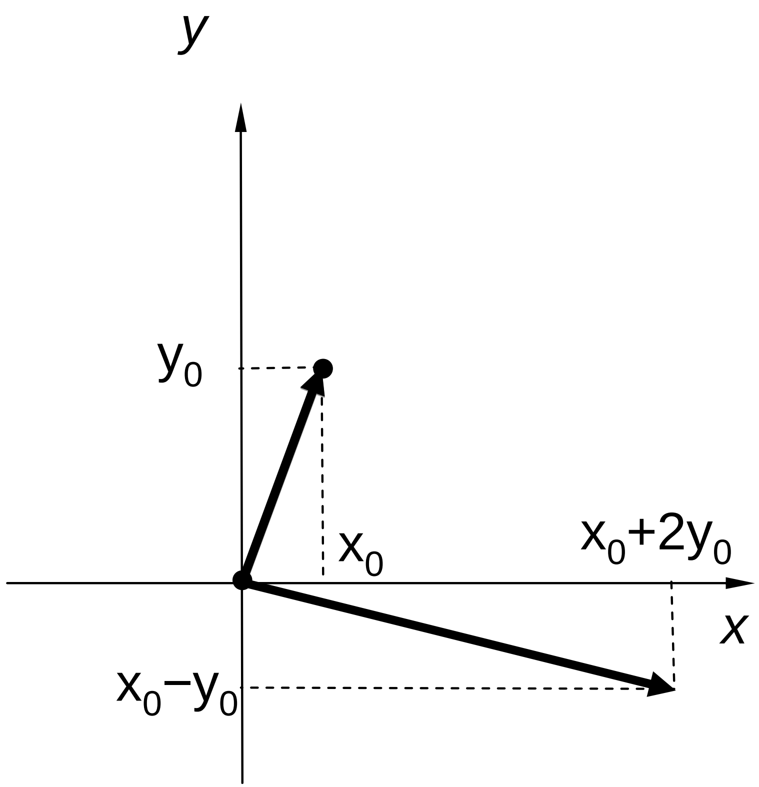


$$A\begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11}x_0+a_{12}y_0 \\ a_{21}x_0+a_{22}y_0 \end{pmatrix}$$

Преобразования симметрии: расстояния между точками должны сохраняться

$$\cancel{A = \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}}$$

$$A\begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_0 + 2y_0 \\ x_0 - y_0 \end{pmatrix}$$

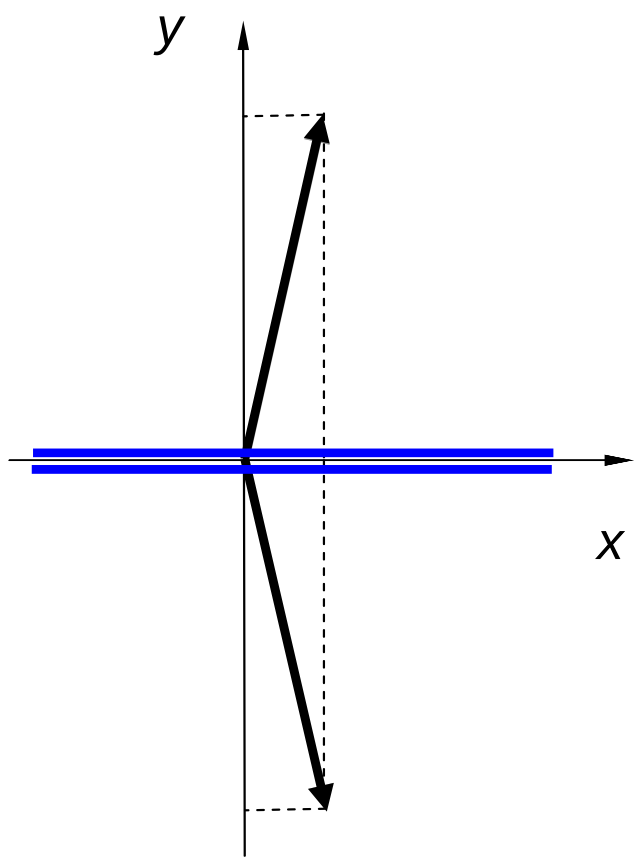


не всякая матрица задает преобразование симметрии

Какие матрицы для этого подходят?

$$A_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$A_1 \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_0 \\ -y_0 \end{pmatrix}$$

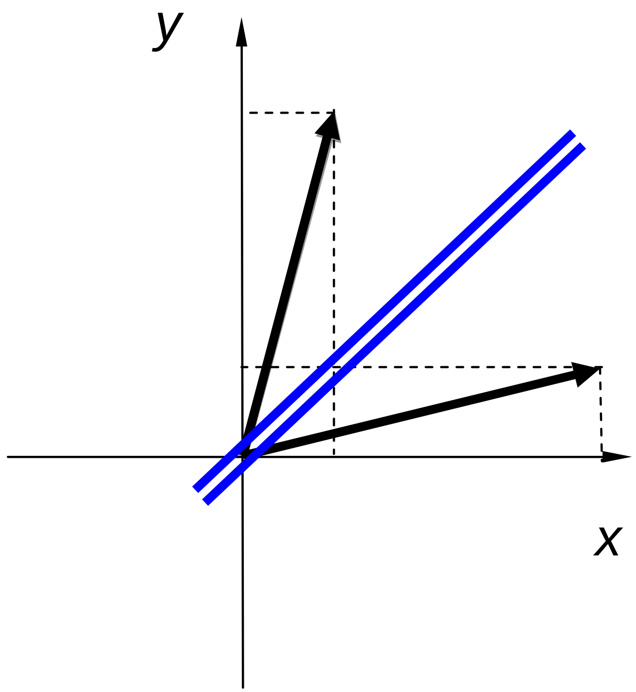


матрица A_1: отражение относительно оси *x*

Какие еще матрицы для этого подходят?

$$A_2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$A_2\begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y_0 \\ x_0 \end{pmatrix}$$



матрица A_2: отражение относительно диагонали

Детерминант (определитель) матрицы

$$\det \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}$$

$$A_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad A_2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

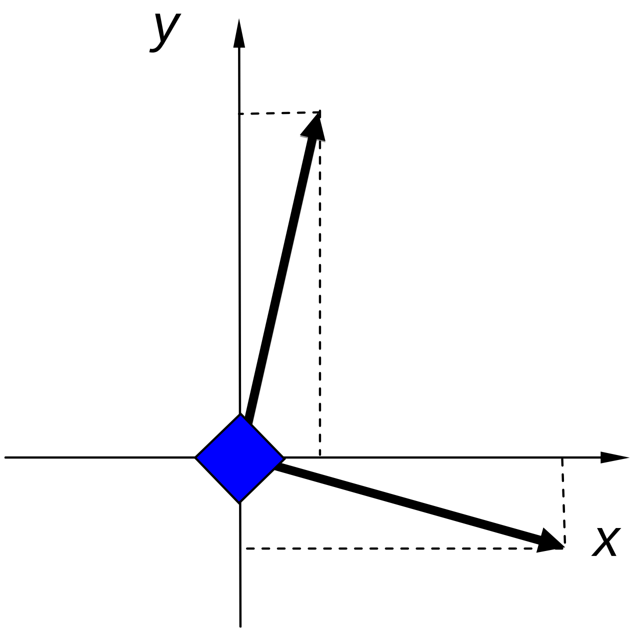
$$\det A_1 = \det A_2 = -1$$

это общее свойство всех матриц отражения

Матрицы поворота

$$A_3 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$A_3 \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y_0 \\ -x_0 \end{pmatrix}$$



общий вид матрицы поворота:

$$A = \begin{pmatrix} \cos\phi & -\sin\phi \\ \sin\phi & \cos\phi \end{pmatrix}$$

$$\det A = \cos^2\phi + \sin^2\phi = +1$$

Два вида преобразований симметрии: det A = ±1

А кроме того,

1. Умножение матриц некоммутативно: $AB \neq BA$

операции симметрии тоже некоммутативны

2. $E = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ – единичная матрица:

$AE = EA$ для любой A

совсем как тождественное преобразование в группе

Операции симметрии в n-мерном пространстве можно задавать матрицами $n \times n$, у которых $\det = \pm 1$

Симметрические преобразования трехмерного пространства: матрицы 3 × 3

$$A = \begin{pmatrix} \cos\phi & -\sin\phi & 0 \\ \sin\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & \pm 1 \end{pmatrix}$$

$$\det A = (\pm 1)(\cos^2\phi + \sin^2\phi) = \pm 1$$

приводятся к этому виду выбором системы координат (x,y,z)

Для конечных точечных групп $\underline{\phi = 2\pi/n}$

det A = +1: собственные вращения C_n
(включая тождественное преобразование $C_1 = e$)

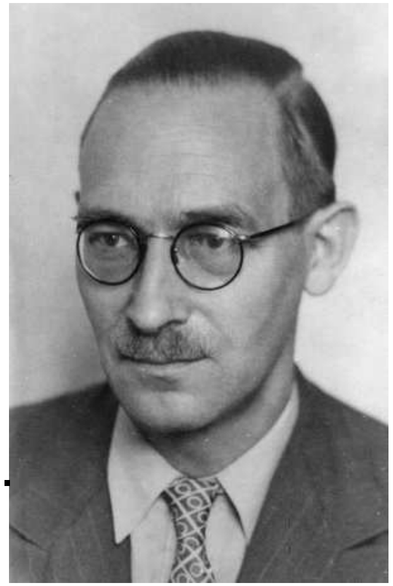
det A = –1: несобственные вращения S_n
(включая отражение $S_1 = \sigma$ и инверсию $S_2 = i$)

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

C.-V. Mauguin

Шарль Моген (Charles Mauguin), 1878–1958
Французский кристаллограф и минералог, изучал слюды, жидкие кристаллы, один из основателей **IUCr**. В 1931 г. предложил систему обозначения групп, основанную на символах их элементов симметрии.

Карл Герман (Carl Hermann), 1898–1961
Немецкий кристаллограф, составитель первого «банка» рентгеноструктурных данных. Соавтор современной кристаллографической системы обозначений групп и элементов симметрии



C. Hermann

Конечные точечные группы в системе Шёнфлиса

1. Низшая категория симметрии: **7 групп**

(*C_1*) ***C_2, C_s, C_i, C_{2h}, C_{2v}, D_2, D_{2h}***

2. Средняя категория симметрии:
7 семейств групп

C_n, S_n (n=2k), ***C_{nh}, C_{nv}, D_n, D_{nd}, D_{nh}***

3. Высшая категория симметрии: **7 групп**

T, T_h, T_d, O, O_h, I, I_h

7 + 7 + 7 (см. лекцию №4)

Международные кристаллографические обозначения операций и групп симметрии: **система Германа – Могена**

1. Другие обозначения операций симметрии.

2. Другой **<u>геометрический образ</u>** для операции несобственного вращения:
   по Шёнфлису – зеркальный поворот,
   по Герману-Могену – **поворот с инверсией**.

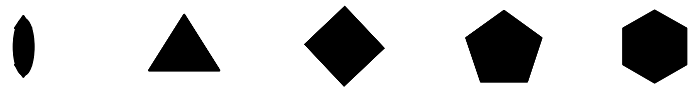
3. Символы групп – из символов операций, «привязанных» к системе координат

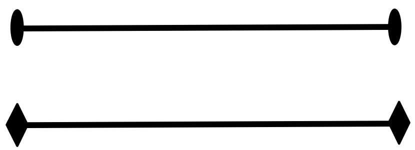
например, $\mathbf{D_{2d}}$ (по Шёнфлису) = $\mathbf{\bar{4}2m}$ (по Герману-Могену)

Собственные вращения (повороты на 360°/n)

по Шёнфлису (n=N) C_n: $C_1 = e$ C_2 C_3 C_4 C_5 C_6 ... C_∞

по Герману-Могену **N** : **1** **2** **3** **4** **5** **6 ...** ∞





и так далее

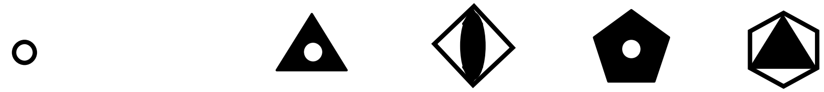
Для несобственных вращений всё сложнее

Несобственные вращения на 360°/n

m

по Герману-Могену $\bar{N}$: $\bar{1}$ $\cancel{\bar{2}}$ $\bar{3}$ $\bar{4}$ $\bar{5}$ $\bar{6}$ $\bar{7}$ $\bar{8}$ ... $\bar{\infty}$

m : | (⊥) ⌐ (||)



по Шёнфлису S_n, но

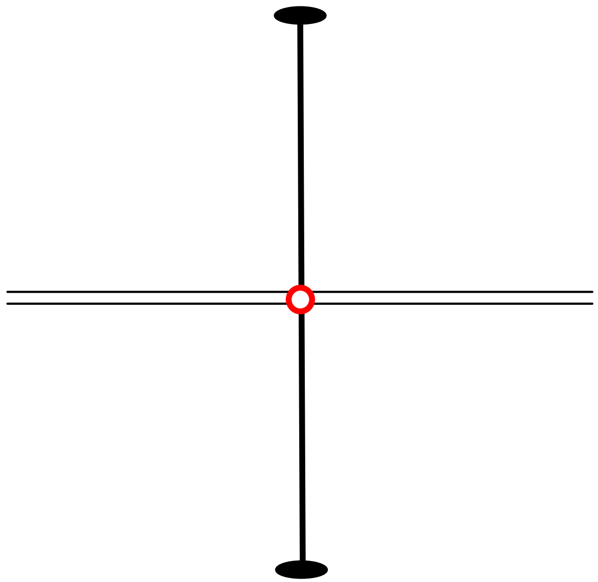
S_4 $\quad$ S_8...

$S_2 = i$ $\quad$ S_6 $\quad$ S_{10} $\quad$ S_{14} ...

$S_1 = \sigma$ $\quad$ S_3 ...

$\left.\right\} S_\infty$

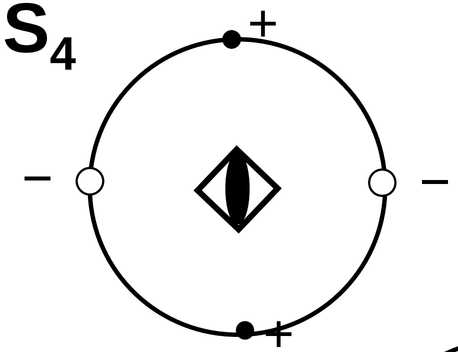
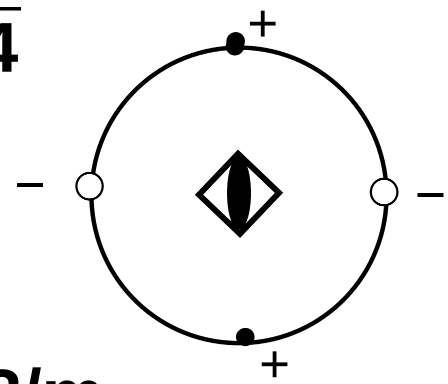
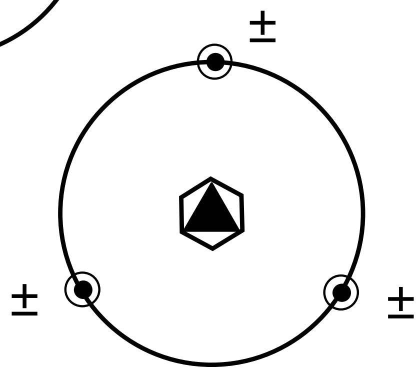
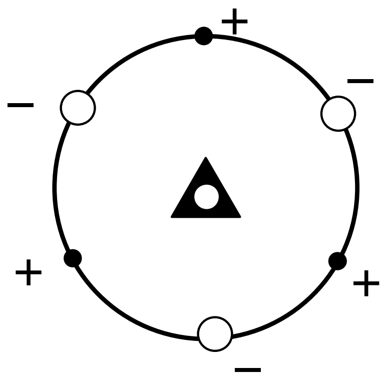
Порядки зеркально-поворотной оси (по Шёнфлису) и инверсионной оси (по Герману – Могену) **для одного и того же несобственного вращения могут различаться**



$$\boldsymbol{C_2 \sigma = i}$$

$$S_n \leftrightarrow \bar{N}: \quad \begin{cases} \text{если } n=4k, \text{ то } N=n, \\ \text{если } n=4k+2, \text{ то } N=n/2 \\ \text{если } n=2k+1, \text{ то } N=2n \end{cases}$$

Поворот с инверсией ($\bar{N}$) и зеркальный поворот (S_n): **разные обозначения одной и той же операции (несобственного вращения)**

	по Шёнфлису		**по Герману-Могену**	
N=4k: n=N нет ни m, ни $\bar{1}$	S_4		$\bar{4}$	
N=4k+2: n=N/2 **есть m**	S_3		$\bar{6}=3/m$	вершины призмы
N=2k+1: n=2N **есть $\bar{1}$**	S_6		$\bar{3}$: 3 и $\bar{1}$	вершины антипризмы

Какие элементы симметрии содержит ось $\bar{N}$?

N=2k+1: поворотная ось N + центр $\bar{1}$ ($\bar{3}$, $\bar{5}$, $\bar{7}$, …)

N=4k+2: поворотная ось N/2 + перпендикулярная плоскость m ($\bar{6}$=3/m, и т.д.)

N=4k: ТОЛЬКО поворотная ось N/2;
плоскости m и центра $\bar{1}$ НЕТ ($\bar{4}$, $\bar{8}$ и т.д.)

Обозначения точечных групп по Герману-Могену. Низшая категория

$\underbrace{1}_{x}\ \underbrace{1}_{y}\ \underbrace{2}_{z} = 2 \quad \bar{1} \quad 1$ и т.д. по Герману – Могену

$C_2 \quad C_i \quad C_1$ по Шенфлису

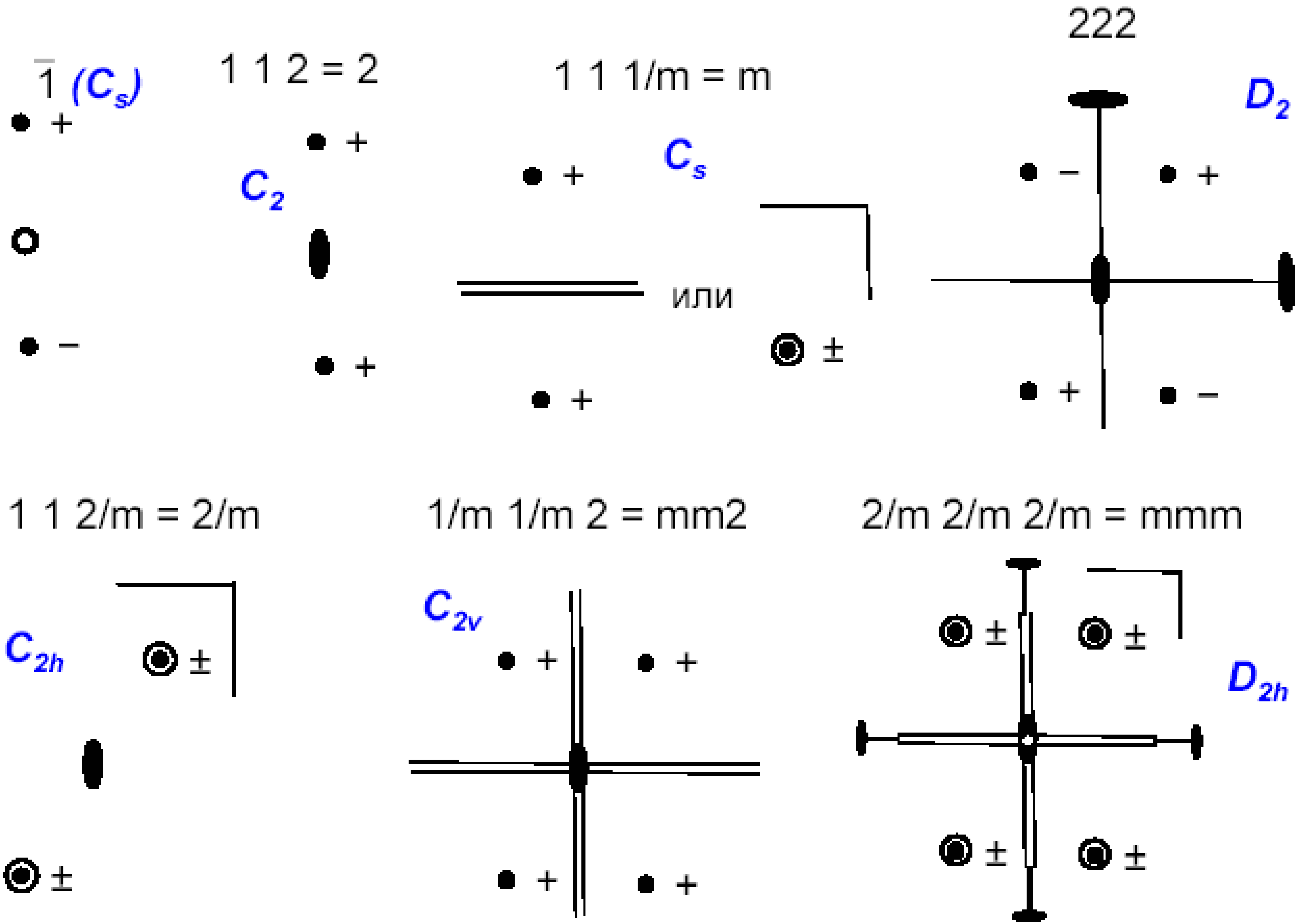
Полный символ группы:
в каждом направлении 1, 2, 1/m (= $\bar{2}$) или 2/m

Краткий символ группы:
«1» не записывают; вместо «1/m» пишут «m»;
m «старше» 2

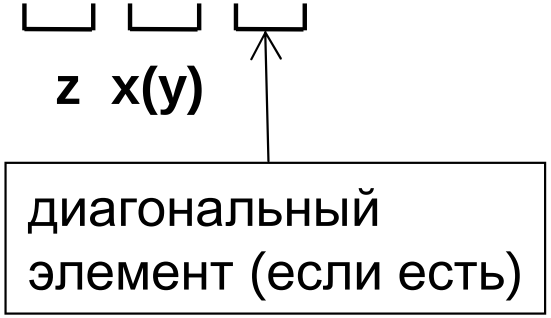
для точечных групп используют **краткие символы**

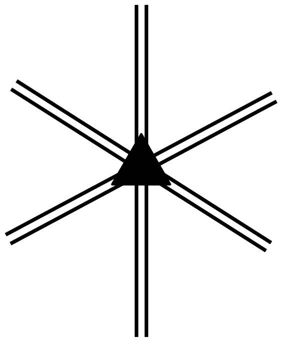
« $\bar{1}$» записывают только для группы $\bar{1}$ (=C_i),
хотя инверсия есть
во всех группах с нечетной $\bar{N}$ или с N/m при четной N

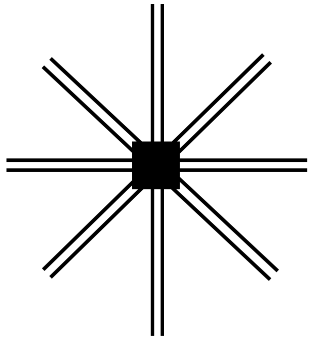
Графики точечных групп низшей категории

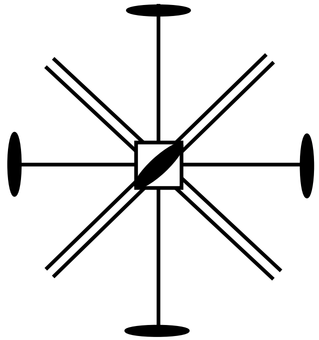


Обозначения точечных групп по Герману-Могену. Средняя категория









Например: **3m (*C_{3v}*)** **4mm (*C_{4v}*)** **$\bar{4}$2m (*D_{2d}*)**

<u>семейства групп</u>

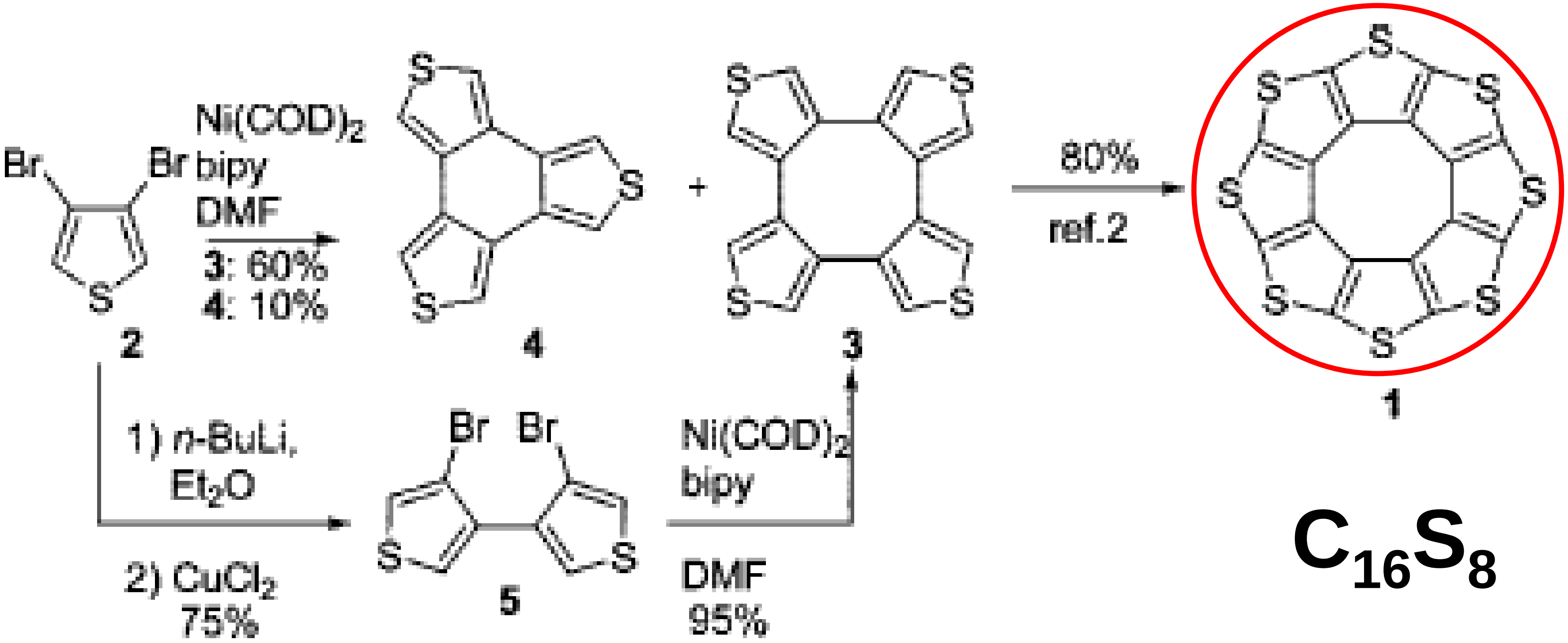
по Шёнфлису

	C_n	S_{2n}	C_{nh}	C_{nv}	D_n	D_{nd}	D_{nh}
по Герману-Могену (**N**=**n**)							
n=2k	**N**	**$\overline{2N}$**	**N/m**	**Nmm**	**N22**	**$\overline{2N}$ 2m**	**N/mmm**
n=2k+1	**N**	**$\overline{N}$**	**$\overline{2N}$(=N/m)**	**Nm**	**N2**	**$\overline{N}$m**	**$\overline{2N}$ m2**

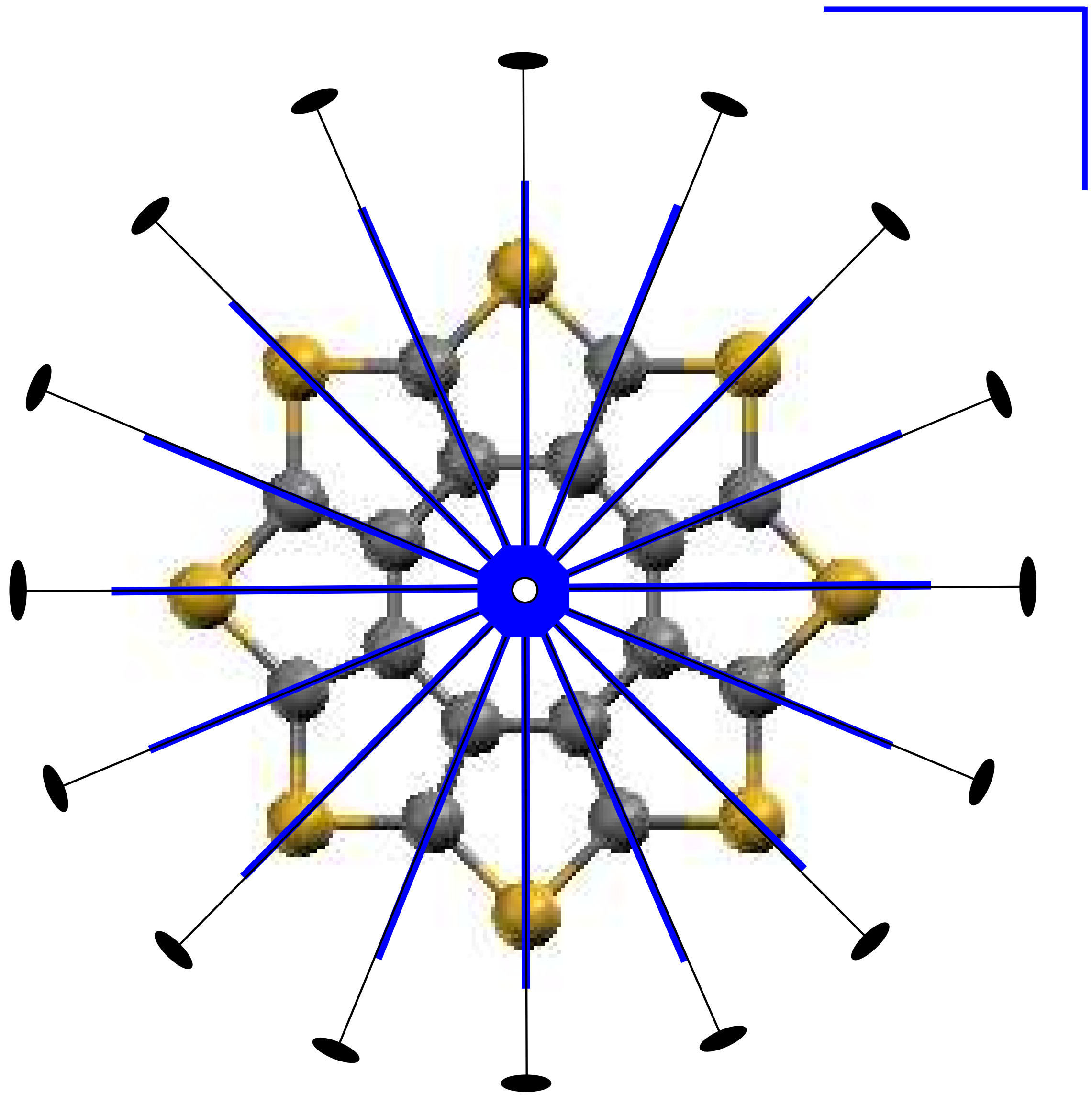
Пример определения точечной группы молекулы

Chernichenko, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 7367:

«октамерный карбосульфид» $(C_2S)_8$: октатио-[8]-циркулен



$C_{16}S_8$



8/m 2/m 2/m = 8/mmm (D_{8h})

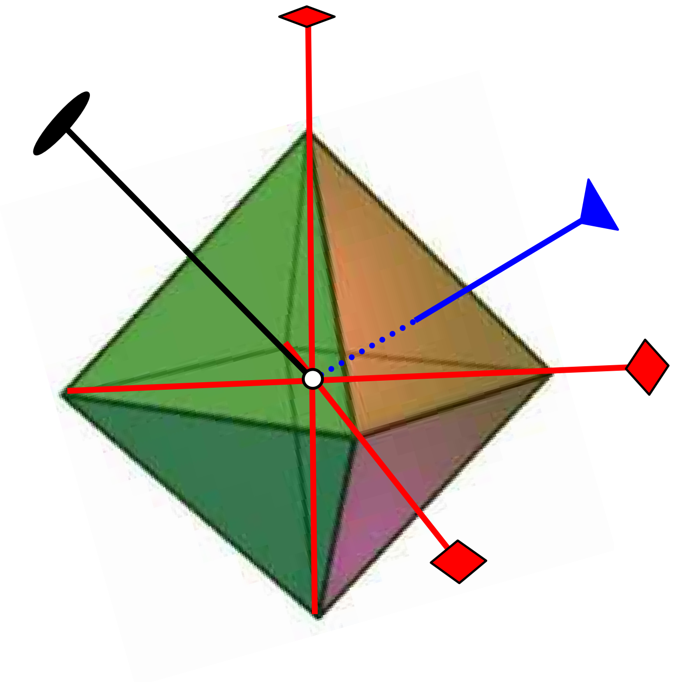
Точечные группы по Герману-Могену. Высшая категория

$\underline{\quad}\ \underline{\quad}\ \underline{\quad}$

x,y,z

диагональ октанта

диагональ коорд. пл-сти **xy** (**xz**,**yz**) (если есть)

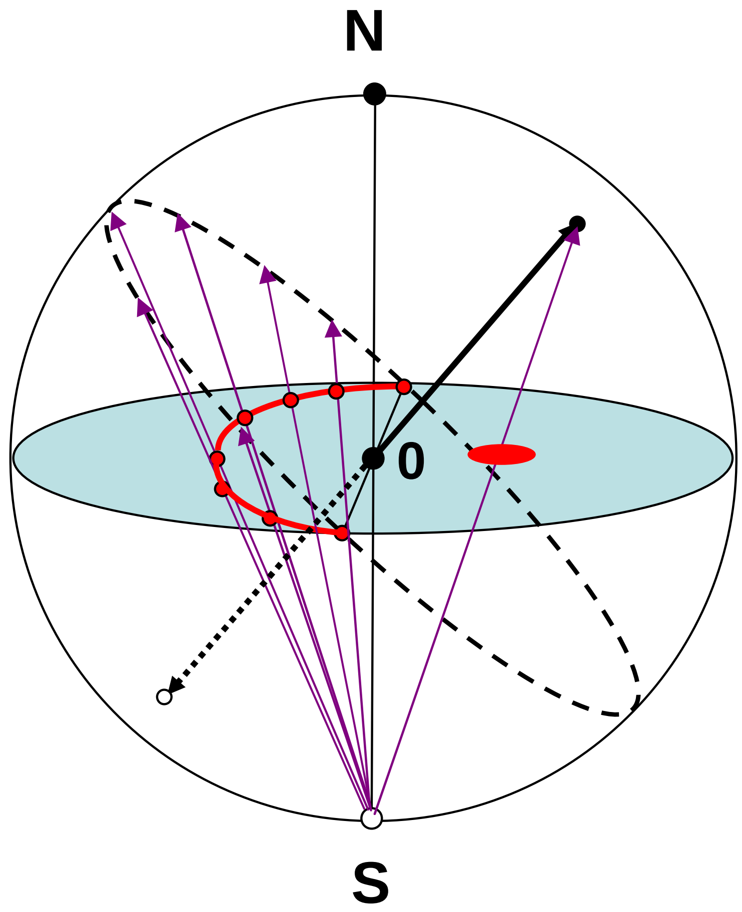


Герман-Моген	Шёнфлис
2 3	T
m $\bar{3}$	T_h,
$\bar{4}$ 3 m	T_d,
4 3 2	O
m $\bar{3}$ m	O_h
2 3 5	I
m $\bar{3}$ $\bar{5}$	I_h

октаэдр $4/m\ \bar{3}\ 2/m\ =\ m\ \bar{3}\ m$

Стереографическая проекция

Проекция пересечений плоскостей и осей с «северной» полусферой на «экваториальный» большой круг



Проекция плоскости – дуга на большом круге

Проекция оси – точка, отмеченная символом оси

Высшая категория симметрии: 3 семейства
(обозначения по Шёнфлису и Герману-Могену)

Семейство тетраэдра: T (23), T_h $(m\bar{3})$, T_d $(\bar{4}3m)$

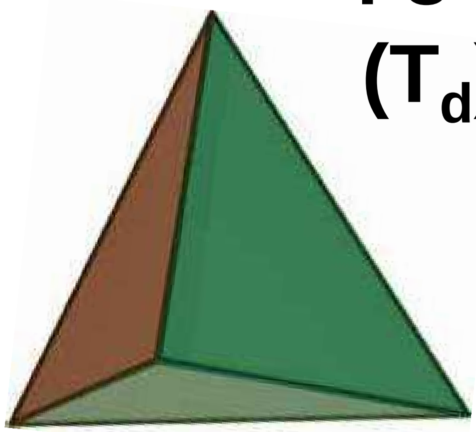
Семейство октаэдра: O (432), O_h $(m\bar{3}m)$

Семейство икосаэдра: I (235), I_h $(m\bar{3}\bar{5})$

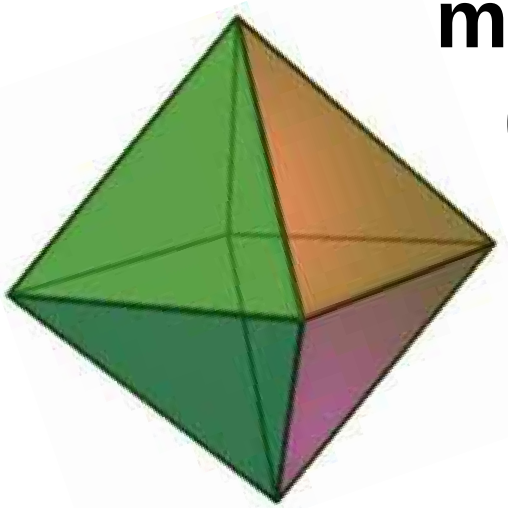
Правильные полиэдры (платоновы тела)

$\bar{4}\,3\,m$

(T_d)



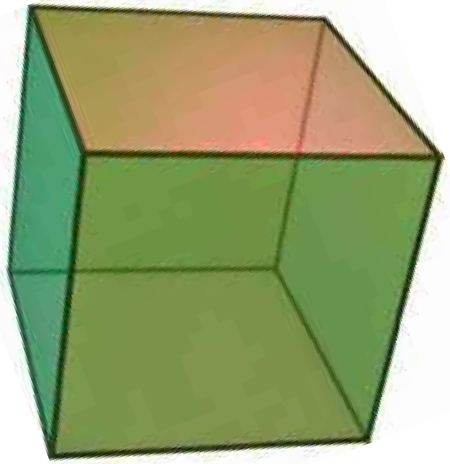
тетраэдр



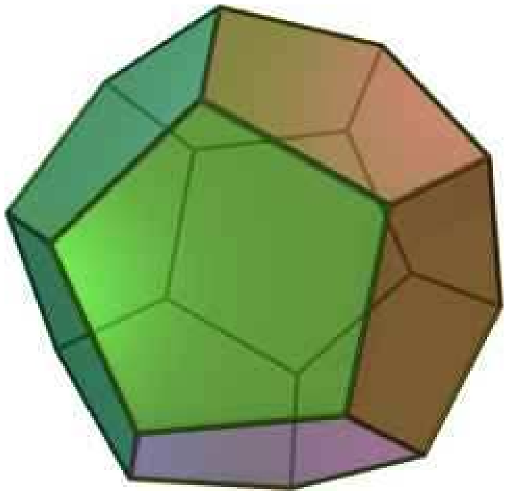
октаэдр

$m\,\bar{3}\,m$

(O_h)



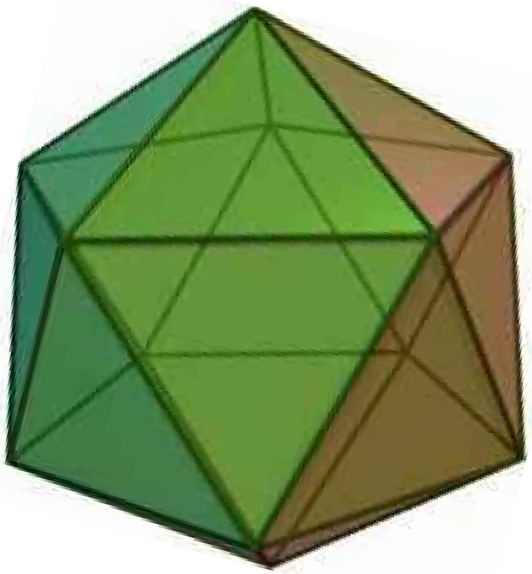
куб



пентагон-додекаэдр

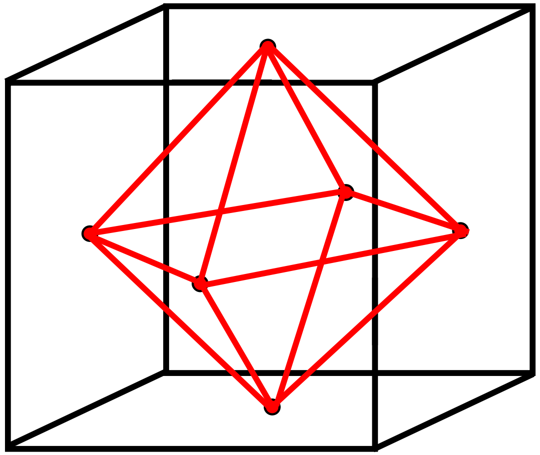
$m\,\bar{3}\,\bar{5}$

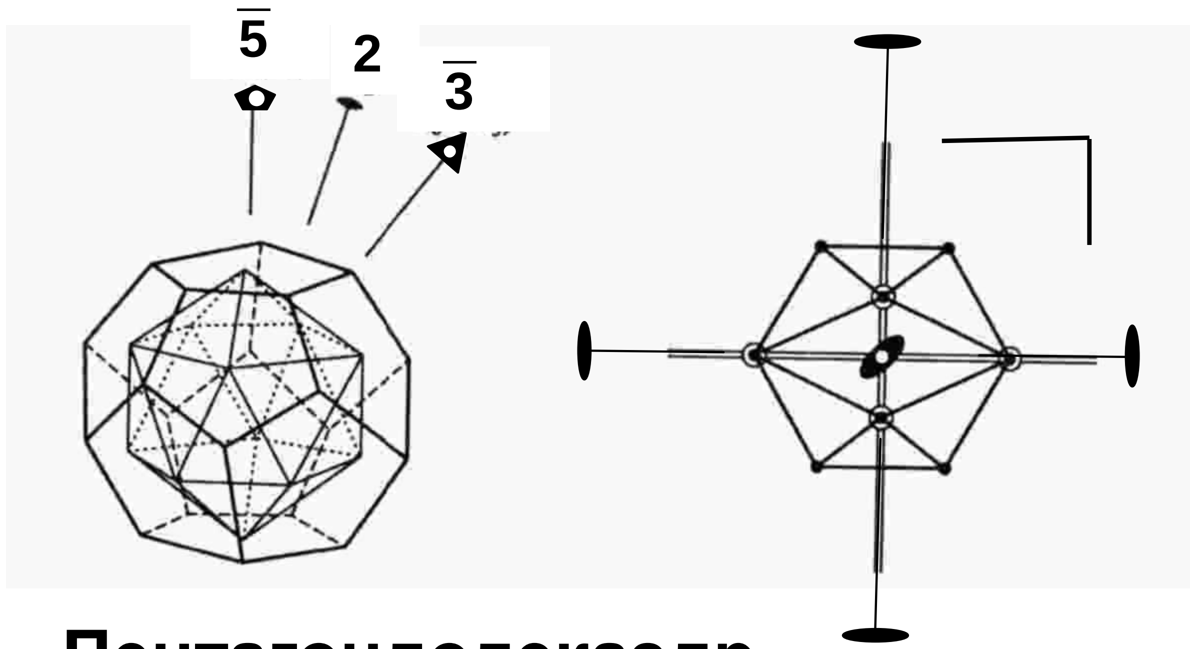
(I_h)



икосаэдр

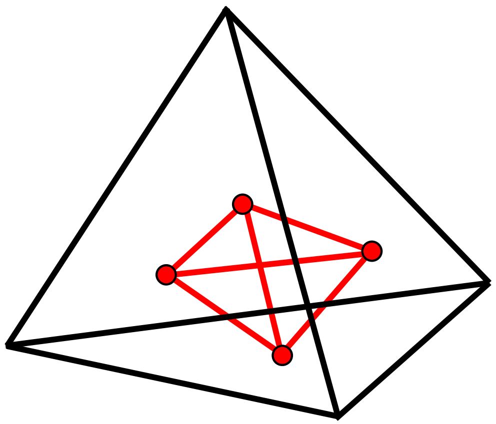
Дуальные полиэдры: одна и та же группа





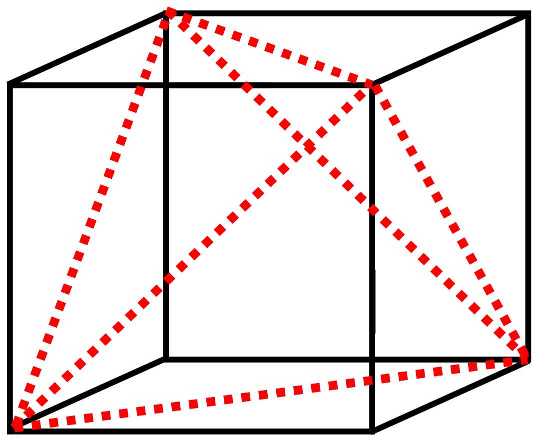
куб (гексаэдр),
октаэдр: $m\bar{3}m$ (O_h)

Пентагондодекаэдр,
икосаэдр: $2/m\ \bar{3}\ \bar{5} = m\ \bar{3}\ \bar{5}$ (I_h)



Тетраэдр дуален сам себе,
$\bar{4}3m$ (T_d)

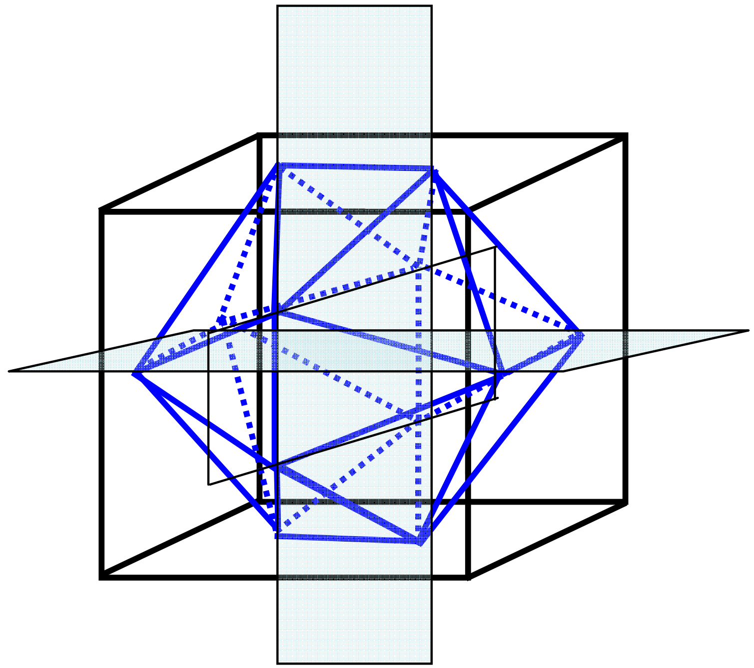
Вписанные полиэдры: подгруппы



тетраэдр,
вписанный в куб

$$m\bar{3}m \supset \bar{4}3m$$

$$O_h \supset T_d$$

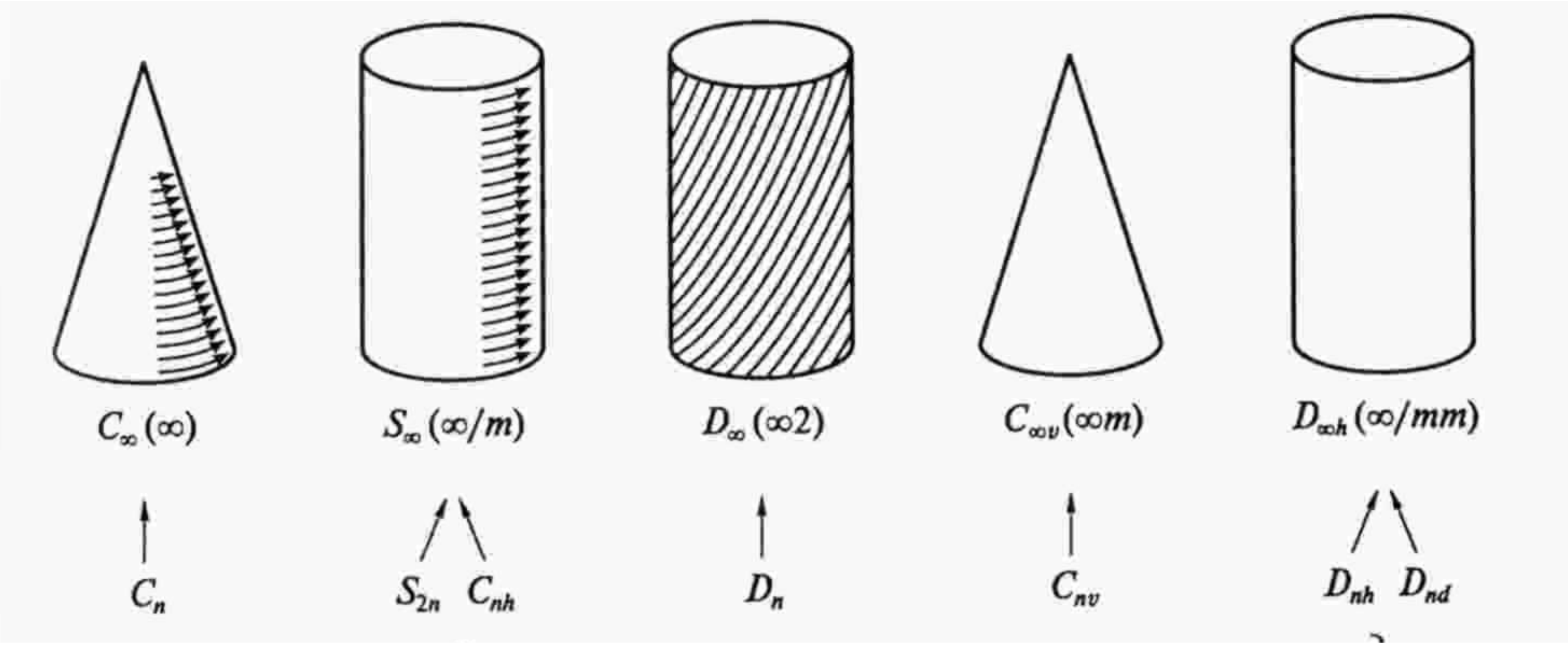


икосаэдр,
вписанный в куб

$$m\bar{3} = m\bar{3}m \cap m\bar{3}\bar{5}$$

$$T_h = I_h \cap O_h$$

Предельные точечные группы (группы Кюри): цилиндрическая симметрия



∞ – «вращающийся конус» (= конус без плоскостей **m**)

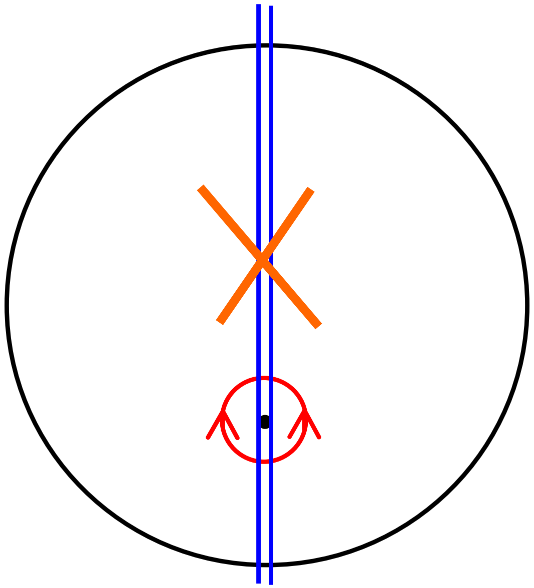
$\bar{\infty}$ **= ∞/m** – «вращающийся цилиндр» (= без осей **2**)

∞2 – «скрученный цилиндр» (нет **/m**, есть оси **2**)

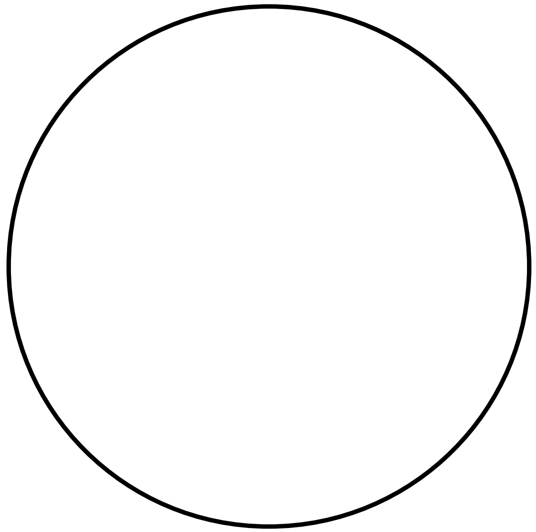
∞m – неподвижный конус

∞/mm – неподвижный цилиндр

Предельные точечные группы (группы Кюри): сферическая симметрия



$\infty\infty$ (***K***)



∞/m ∞ (***K$_h$***)

«сфера с вращающимися точками»
(= без плоскостей **m**)

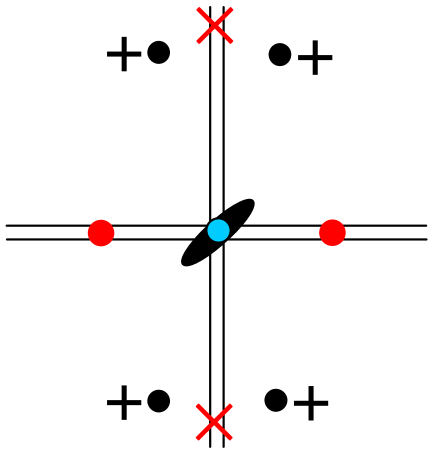
неподвижная сфера

Все точечные группы в 3D-пространстве:

7	**+**	**7 (семейств)**	**+**	**7**	**+**	**7**
низших		**средних**		**высших**		**предельных**

Орбита точечной группы

Совокупность точек, переводящихся одна в другую операциями симметрии группы G, называется ***системой эквивалентных точек***, или ***орбитой*** группы G. Каждая конечная группа имеет несколько разных орбит.

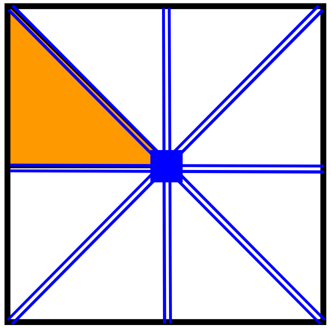


mm2

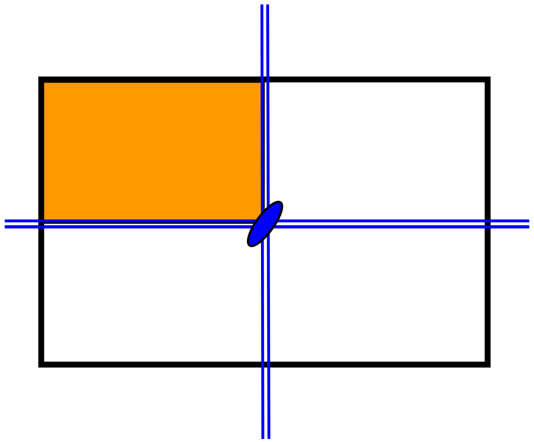
симметрия положения G_1	кратность позиции
1	4
m_{xz}	2
m_{yz}	2
mm2	1

$$\text{кратность орбиты} = \frac{\text{порядок группы } G}{\text{порядок группы } G_1}$$

Независимая область фигуры

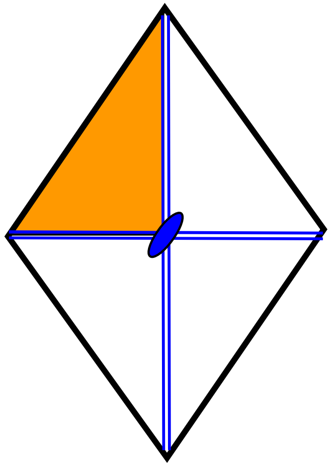


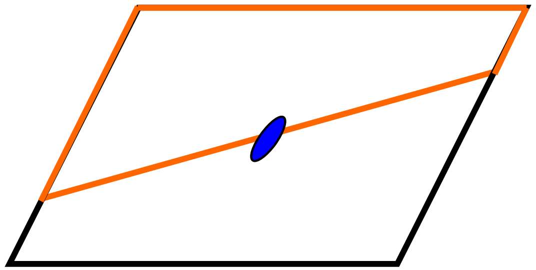
4mm



mm2

mm2





2

цветом – симметрически независимая область

Пьер Кюри (1859 – 1906 г.г.)

Французский физик и кристаллограф, автор фундаментальных работ по физике кристаллов (пьезоэлектрические и магнитные свойства, рост, термодинамика кристаллов). С 1897 совместно с Марией Склодовской-Кюри исследовал радиоактивность: ими были открыты полоний и радий, предложены теория радиоактивного распада и понятие периода полураспада (Нобелевская премия 1903 г.)

<u>Принцип Кюри:</u> элементы симметрии причины проявляются в симметрии следствий

Пример: симметрия молекул с ненулевым дипольным моментом

Группа вектора $\mathbf{G_2 = \infty m}$ (симметрия неподвижного конуса)

Все подгруппы $\mathbf{G_1}$ **= Nm (Nmm) и N** (**«полярные» группы**)

<u>Принцип Неймана:</u>

в элементы симметрии любого физического свойства кристалла должны входить элементы симметрии точечной группы кристалла

Основная литература

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

1а. П.М.Зоркий, Н.Н.Афонина, Симметрия молекул и кристаллов, МГУ, 1979

2. М.А.Порай-Кошиц, Основы структурного анализа химических соединений, М., Высшая школа, 1987.

3. Г.Б.Бокий, Кристаллохимия, М, Наука, 1971.

4. А. Вест, Химия твердого тела, М., Мир, 1988; т.1, гл. 7, 8 (см. [6])

5. Г. Кребс, Основы кристаллохимии неорганических соединений, М., Мир, 1971 (см. [6])

6. www.chem.msu.ru/rus/cryst/cryschem/welcome-cryschem

Дополнительная литература

1. Ю.Г.Загальская, Г.П.Литвинская, Геометрическая микрокристаллография, МГУ, 1976.
2. Ю.К. Егоров-Тисменко, Кристаллография и кристаллохимия, М., Университет, 2005
3. А.И.Китайгородский, Молекулярные кристаллы, М., Наука, 1971 г., гл. 1 и 2.
4. Т.Пенкаля, Очерки кристаллохимии, Л., Химия, 1974
5. Б.К.Вайнштейн (ред.), Современная кристаллография, т.2, гл. 1, 2, М., Наука, 1979.
6. Д. Киперт, Неорганическая стереохимия, М., Мир, 1985.
7. В.Г.Дашевский, Конформации органических молекул, М., Наука, 1975.