

Строение кристаллических веществ и материалов

лекция №7

Понятие о пространственных группах.

Открытые элементы симметрии.

Взаимодействие элементов симметрии

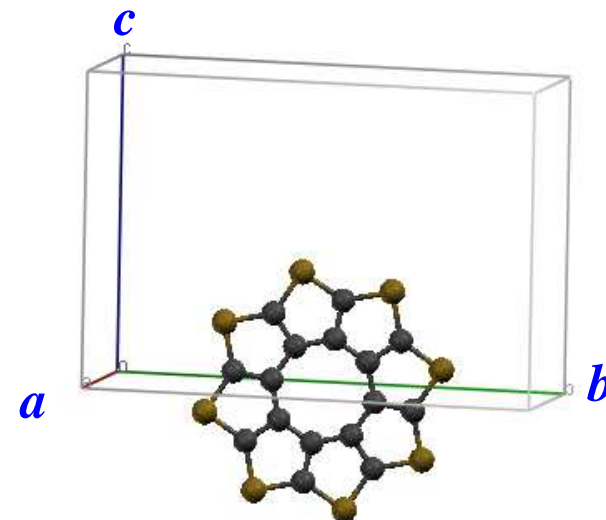
Кристаллографические данные в файле CIF

'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and
6.1.1.4'

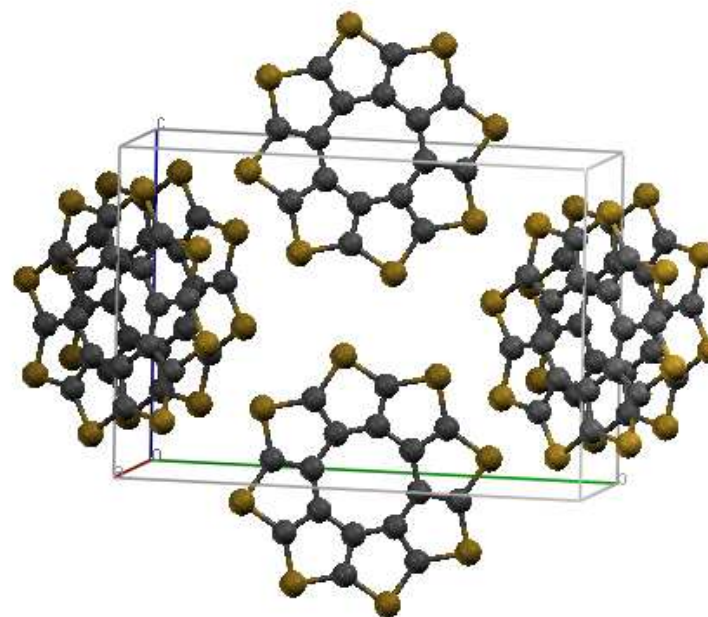
_symmetry_cell_setting Monoclinic
_symmetry_space_group_name_H-M 'P21/n'
_symmetry_space_group_name_Hall '-P 2yn'

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
'x, y, z'
'-x+1/2, y+1/2, -z+1/2'
'-x, -y, -z'
'x-1/2, -y-1/2, z-1/2'

_cell_length_a	3.86640(10)
_cell_length_b	16.5115(2)
_cell_length_c	11.1393(2)
_cell_angle_alpha	90.00
_cell_angle_beta	94.0035(8)
_cell_angle_gamma	90.00
_cell_volume	709.40(2)
_cell_formula_units_Z	2



$C_{16}S_8$



CIF: координаты симметрически независимых атомов в элементарной ячейке кристалла

loop_

_atom_site_label

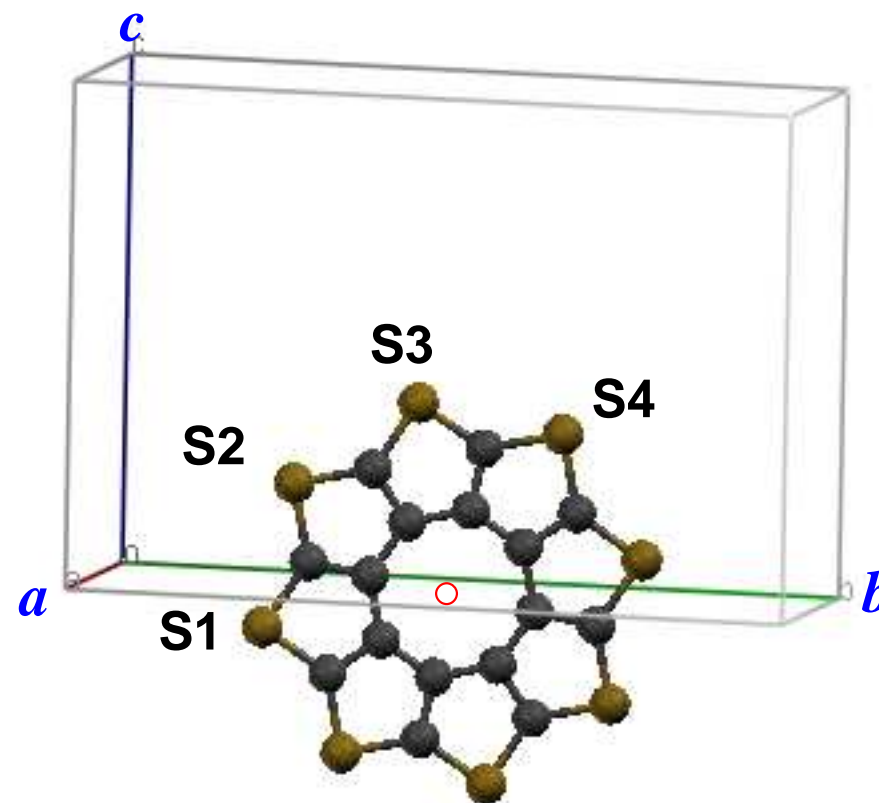
_atom_site_type_symbol

_atom_site_fract_x

_atom_site_fract_y

_atom_site_fract_z

----	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
S1 S	0.94498(5)	0.271159(11)	-0.058458(17)
S2 S	0.82094(5)	0.302381(11)	0.220396(17)
S3 S	0.50706(6)	0.448621(12)	0.372048(17)
S4 S	0.18694(5)	0.626066(12)	0.305399(17)
C1 C	0.68218(19)	0.41603(4)	-0.08675(6)
C2 C	0.68130(19)	0.39919(4)	0.03801(6)
C3 C	0.57806(19)	0.44130(4)	0.14081(6)
C4 C	0.42654(19)	0.51790(4)	0.16133(6)
C5 C	0.8172(2)	0.35326(4)	-0.15073(7)
C6 C	0.8147(2)	0.32353(4)	0.06676(7)
C7 C	0.6376(2)	0.39732(4)	0.24550(7)
C8 C	0.3728(2)	0.53106(4)	0.28098(6)



Операции симметрии молекул →
точечные группы (бесконечно много)
Приложения: теоретическая и квантовая химия, молекулярная спектроскопия и др.

Операции симметрии кристалла →
пространственные группы (230 групп)
Приложения: дифракционные структурные исследования, кристаллофизика, физика и химия твердого тела, спектроскопия, материаловедение и мн. др.



Евграф Степанович Федоров 1853-1919

1889 г: двухкружный (теодолитный) гониометр.

1890 г.: “Симметрия правильных систем фигур”, полный вывод 230 пространственных групп (параллельно с **А. Шёнфлисом**; обсуждали результаты в переписке)

В отечественной научной литературе пространственные группы часто называют **федоровскими группами** (ф. гр.)

Совокупность всех операций симметрии кристалла – *пространственная группа $G_{пр}$*

Совокупность всех трансляций, входящих в пространственную группу кристалла – *подгруппа трансляций $T(n)$ («решетка»)*

Точечная группа кристалла – *кристаллографический класс $G_{крист}$*

$$G_{пр} \supset G_{крист}, T(n)$$

Пример: моноклинная сингония (3D)

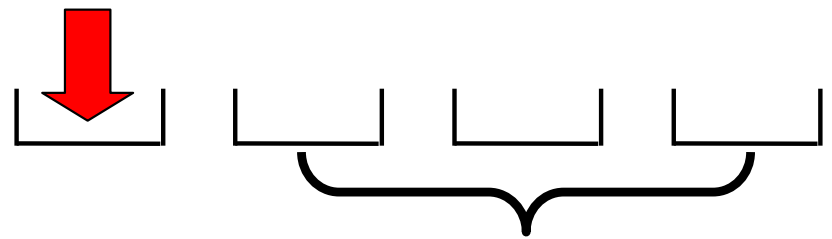
P – примитивная решетка Браве

2/m – кристаллографическая точечная группа

P2/m – пространственная группа (группа Браве)

Международный символ пространственной группы: трансляции + другие элементы симметрии

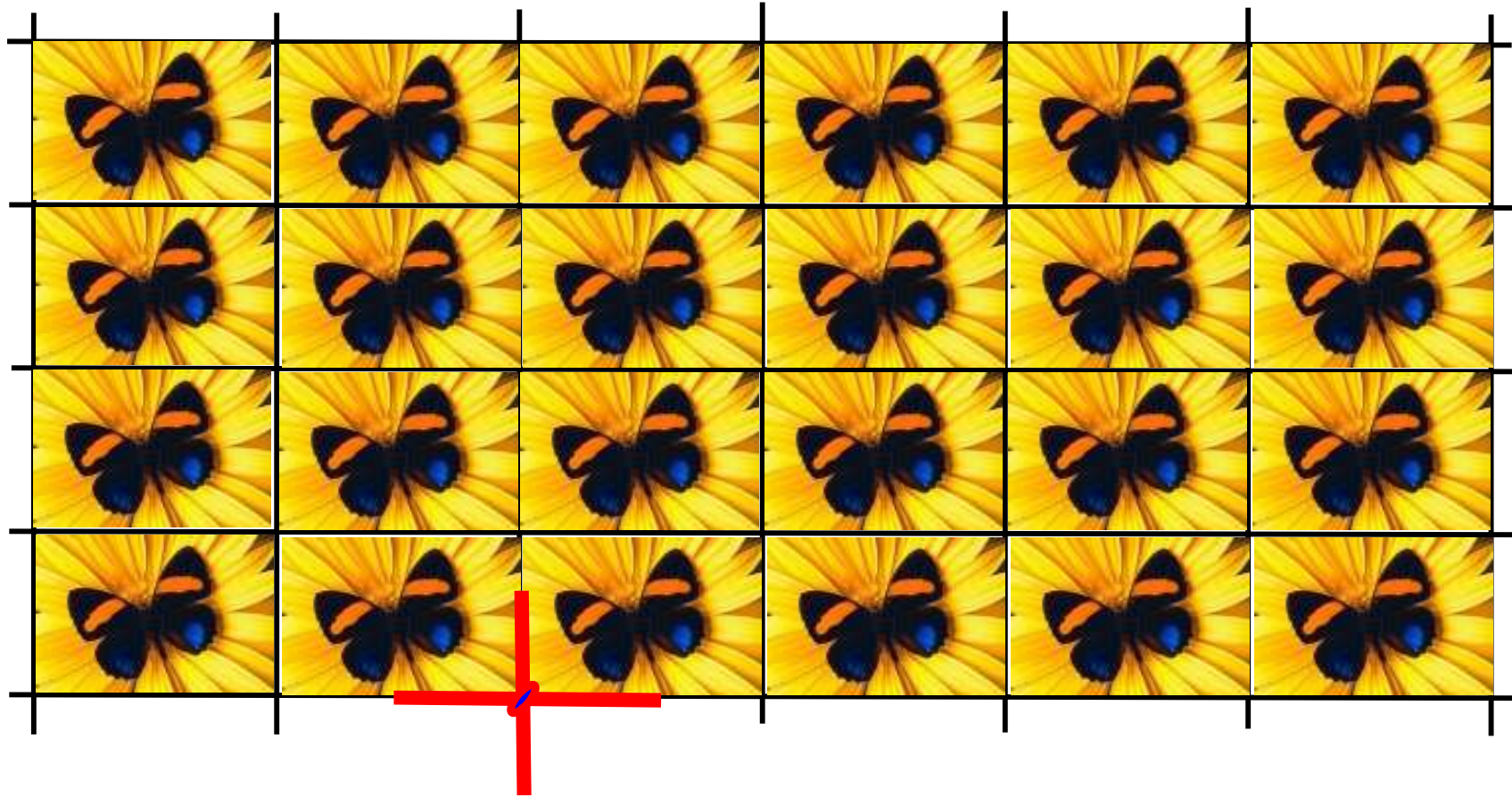
тип решетки:
P, A (B,C), I, F или R



главные элементы
симметрии кристалла по
Герману–Могену

например: $P \ 1 \ 2 \ 1 = P2$
 $C \ 2/m \ 2/m \ 2/m = Cmmm$

Симметрия решетки \neq симметрии кристалла!

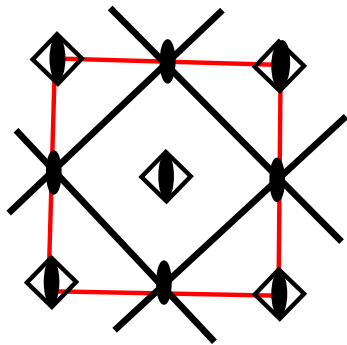
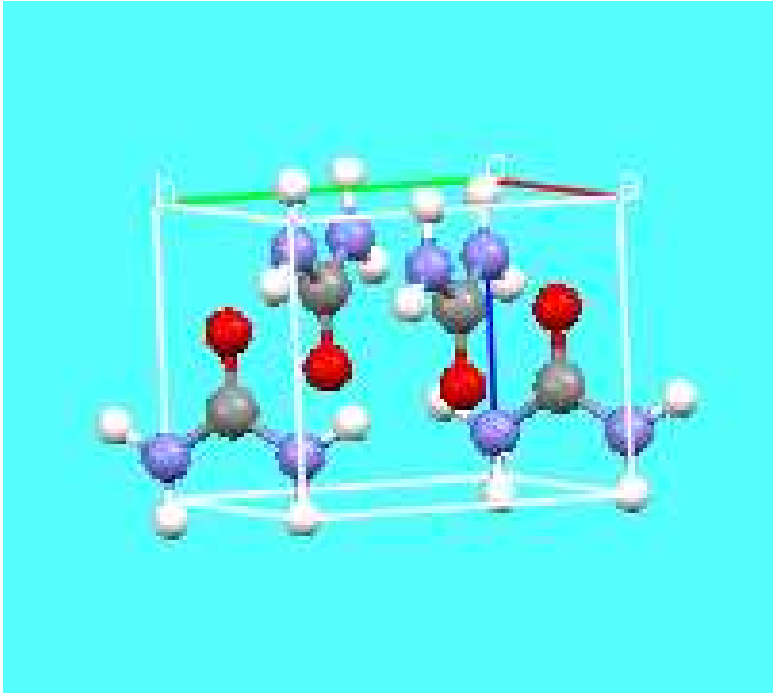


элементы симметрии узла решетки

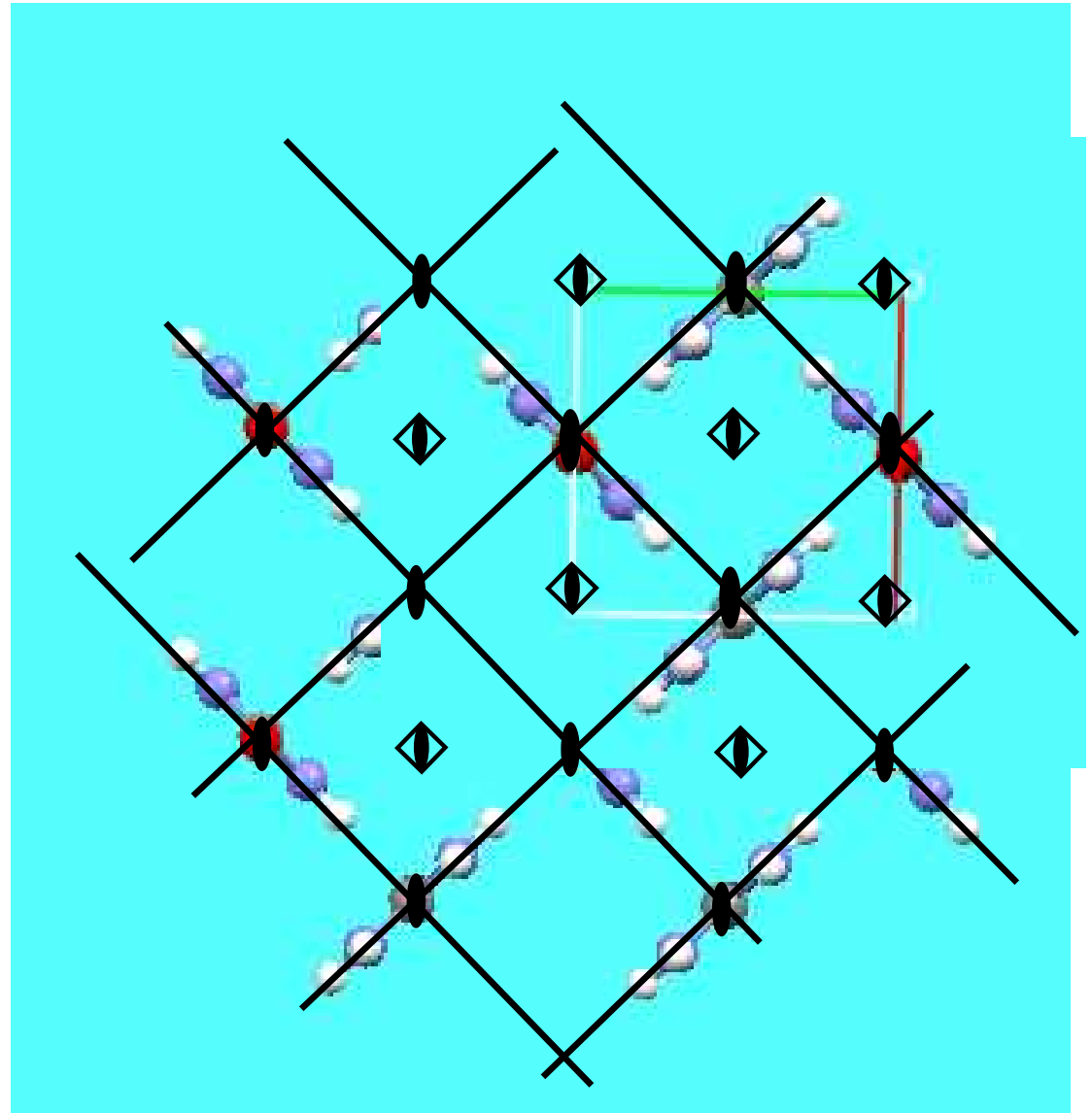
плоская (2D) группа прямоугольной решетки: $pm\bar{m}2$

плоская группа модельного «кристалла» $p1$

Карбамид $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$: пространственная группа $P \bar{4} 2_1 m$, $Z=2$



Группа $P \bar{4} 2_1 m$
(показаны лишь некоторые
элементы симметрии)



Что нам надо узнать о пространственных группах

Как размещаются элементы симметрии в ячейке
(взаимодействие элементов симметрии с трансляциями)

Новые элементы симметрии, характерные для таких групп:
открытые элементы (плоскости скольжения, винтовые оси)

Взаимодействие элементов симметрии, включая открытые,
друг с другом.

Классификация всех 230 пространственных групп; из связи
с 32 кристаллографическими классами и 14 решетками Браве

Расположение элементов симметрии в элементарной ячейке кристалла: **график пространственной группы**

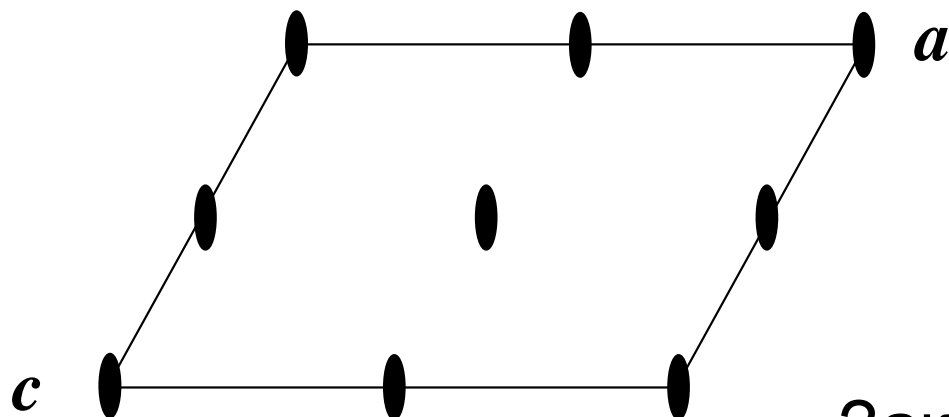
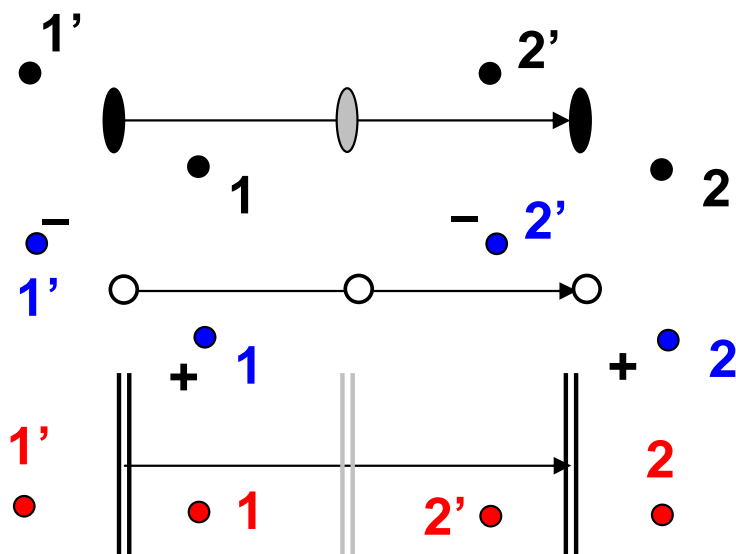


график группы P2
(проекция вдоль b)

Закрытый элемент + трансляция:

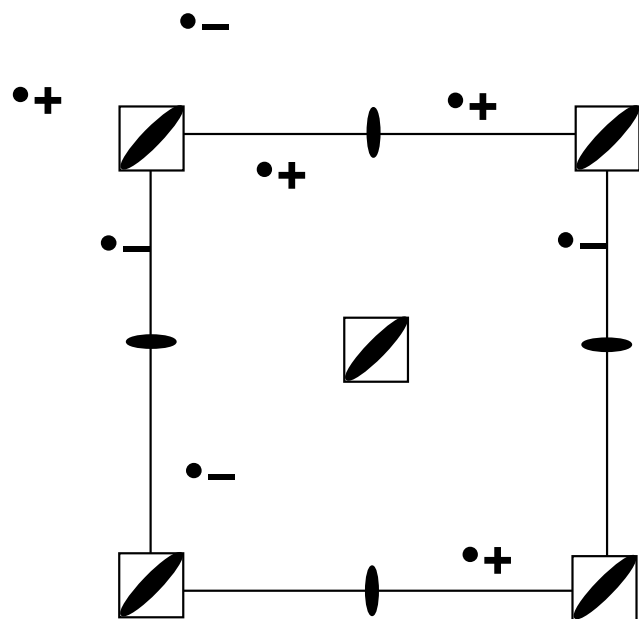


ось 2: $1 \rightarrow 1'$
 трансляция t : $1 \rightarrow 2$, $1' \rightarrow 2'$ – перенос оси 2
 точки $1 \rightarrow 2'$ – «порожденная» ось 2 на $t/2$

для центра $\bar{1}$ и плоскости m ,
 перпендикулярной t ,
 выводится так же

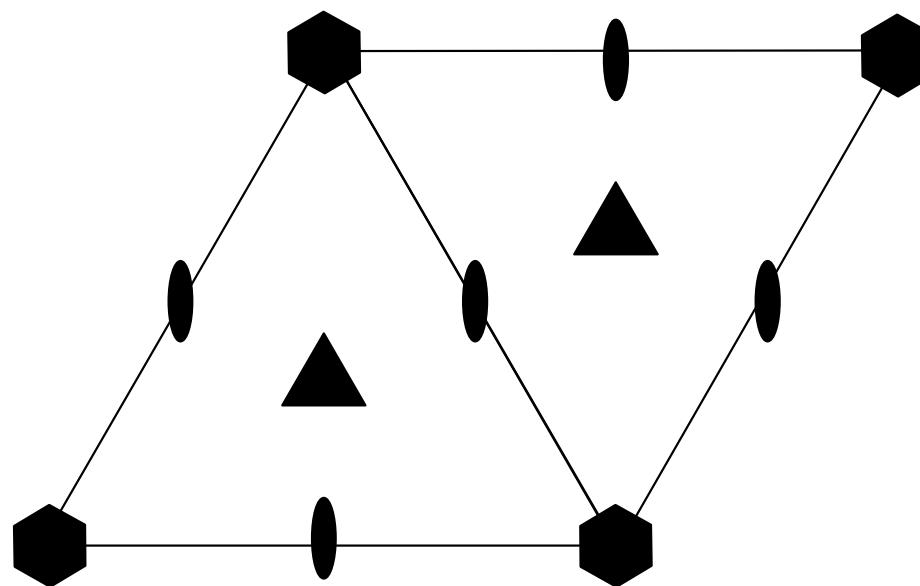
элемент симметрии 2-го порядка
 ($2 \cdot 2 = 2^2 = 1$, $m^2 = 1$, $\bar{1}^2 = 1$) + \perp трансляция t
 порождают тот же элемент на $t/2$

В центре правильного n-угольника из трансляций
(n=3, 4) возникает ось порядка n



$$P \bar{4} 1 1 = P \bar{4}$$

$$\bar{4} \supset 2$$



$$P 6$$

$$6 \supset 3, 2$$

Составные части пространственных групп

1. трансляции решетки (**P** – координатные;
A, B, C, I, F, R – координатные + «наклонные»)
2. закрытые элементы симметрии кристаллов
(1), 2, 3, 4, 6, $\bar{1}$, m, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$;
3. открытые элементы симметрии кристаллов
(«поворот+перенос», «отражение+перенос»)
a (b, c), n, d, e – плоскости скользящего отражения,
 $2_1, 3_1 (3_2), 4_1 (4_3), 4_2, 6_1 (6_5), 6_2 (6_4), 6_3$ – винтовые оси

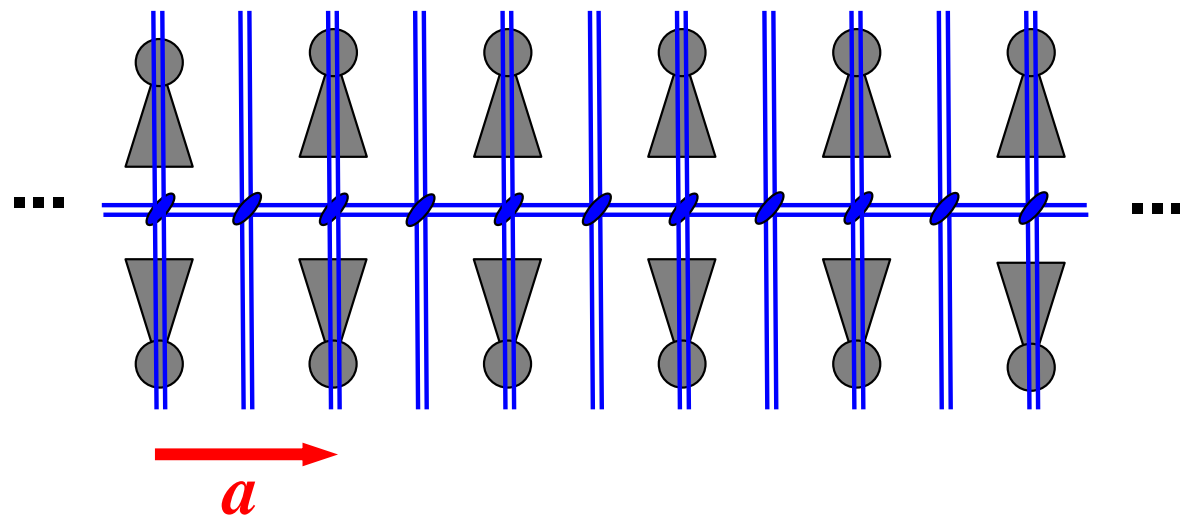
**Открытые элементы симметрии:
трансляции + закрытые элементы**

Открытые элементы симметрии 3D-кристаллов

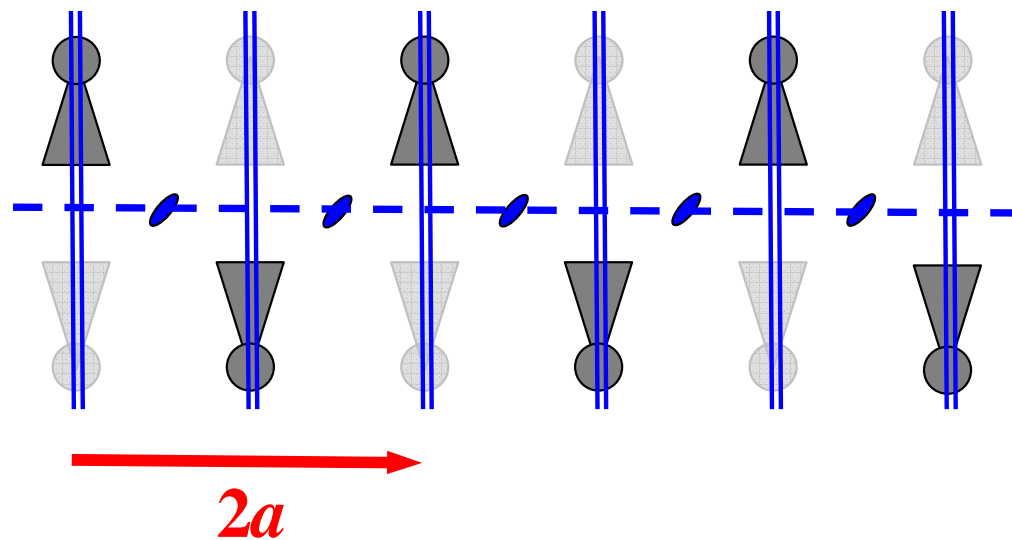
1. Параллельный перенос (translation)
2. Скользящее отражение (glide plane)
3. Винтовое движение (screw axis)

могут существовать только в бесконечных
периодических фигурах

Пример: скользящее отражение в бордюрах

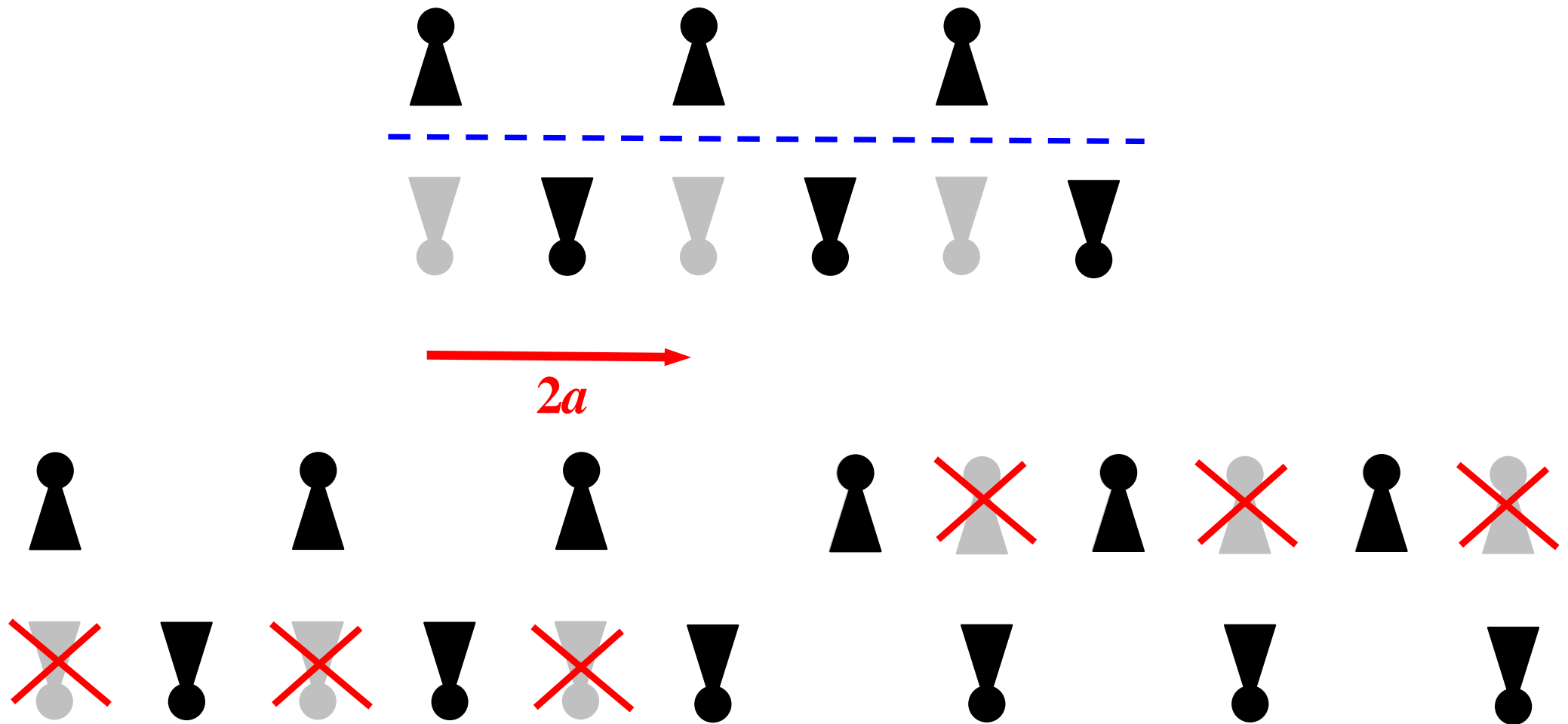


группа бордюра
 $G_1 = \{T[na] + mm2\}$



G_2 : «половина» всех элементов симметрии из группы G_1 ;
скольжение g
вместо отражения m

«Скольжение»: отражение + сдвиг на 1/2 трансляции



его компоненты по отдельности не присутствуют!

Закрытые элементы симметрии R порядка n :

$R^n = 1$ (тождественное преобразование)

Открытые элементы симметрии R в кристалле:

$R^n = t$ (трансляция)

В общем случае для открытого элемента R

$R^n = pt$, где $p < n$ – целое число

Сдвиг в составе открытого кристаллографического элемента симметрии – **целые доли трансляции:**

$1/2$ – плоскости a, b, c, n, e ; оси $2_1, 4_2, 6_3$

$1/3$: – оси $3_1 (3_2), 6_2 (6_4)$

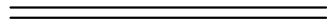
$1/4$: – плоскость d , оси $4_1 (4_3)$

$1/6$: – оси $6_1 (6_5)$

В проекции вдоль направления переноса орбиты открытых и закрытых элементов выглядят одинаково

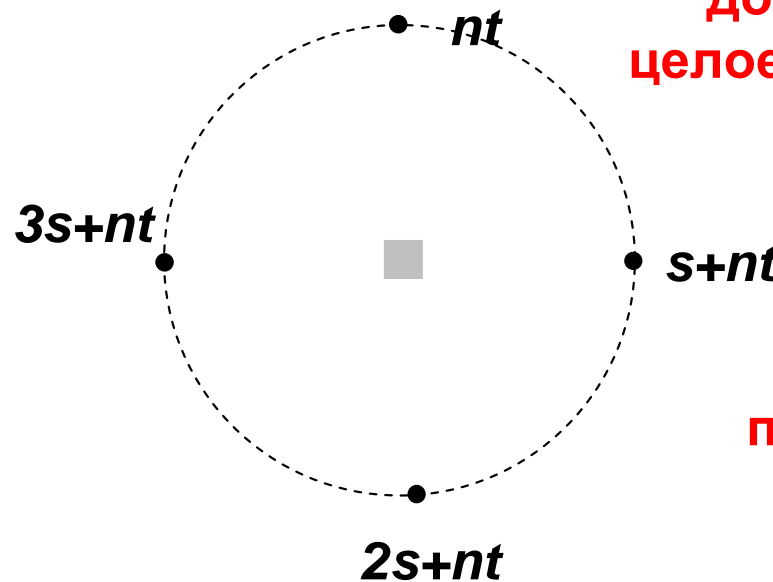
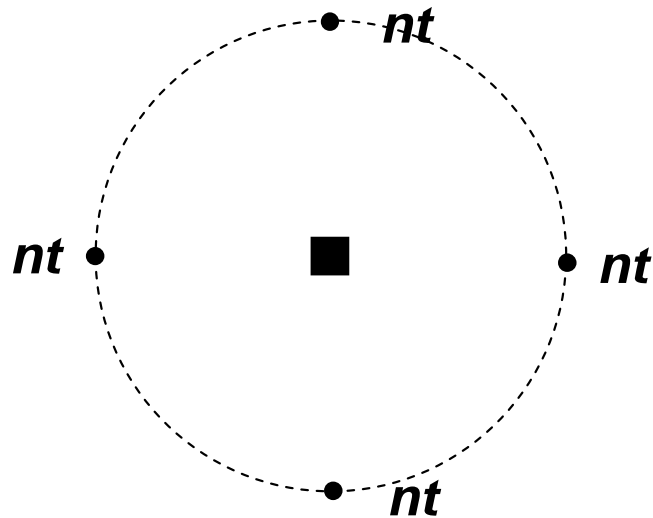
- $z = nt \ (n = 0, \pm 1, \dots)$

- $z = nt$



- $z = nt$

- $z = t/2 + nt = (n + 1/2)t$



в трансляции $kt \ (k < 4)$
должно уложиться
целое число переносов s

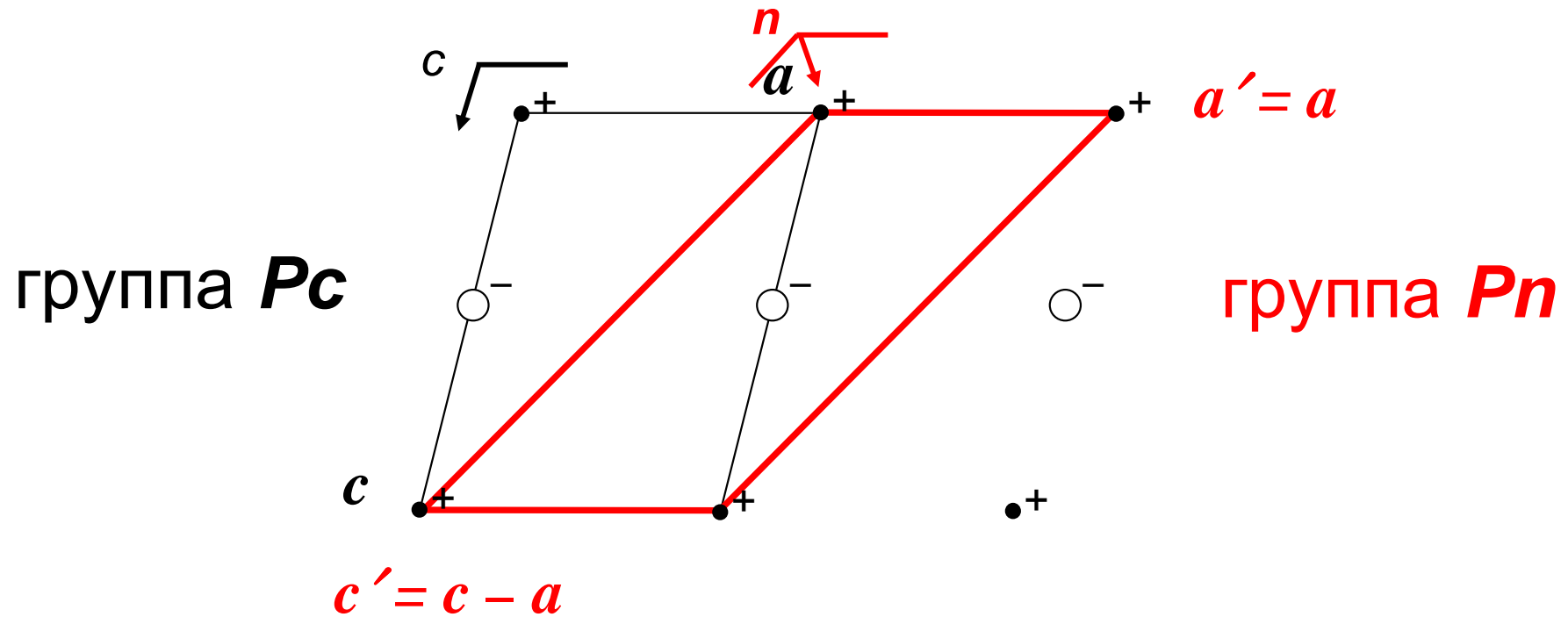
$$4s = kt \ (k < 4)$$

т.е. $s = (t/4)k$

ПОЭТОМУ ВОЗМОЖНЫ

$$4_1, 4_2, 4_3$$

Плоскости c и n – выбор координатных трансляций

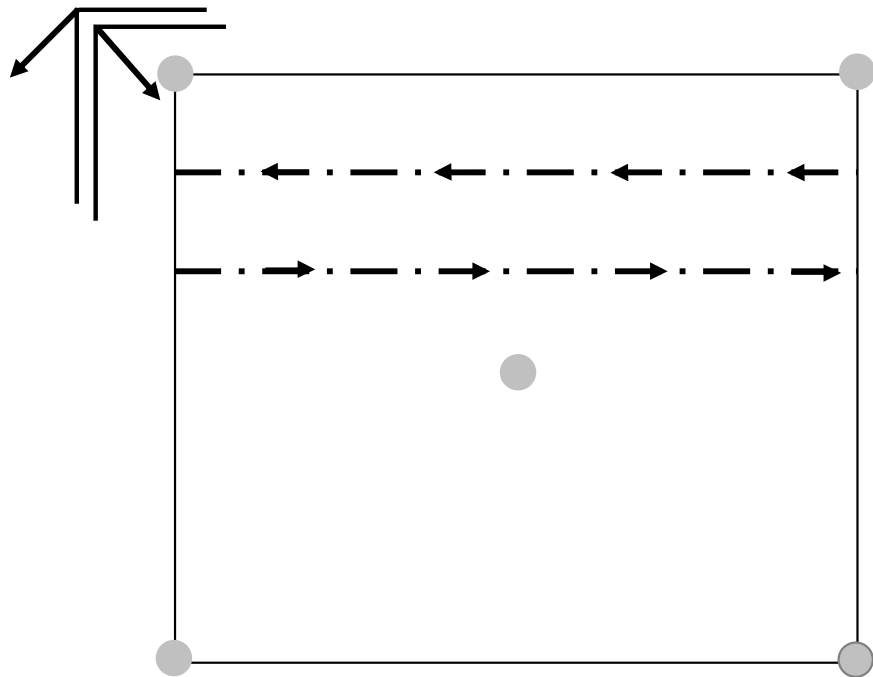


два варианта выбора ячейки
в одной и той же модельной структуре

В группах орторомбической и более высоких сингоний есть «настоящие» плоскости n

Плоскость d – только в центрированных решетках

отражение + сдвиг на $1/2$ центрирующей трансляции $t_{\text{центр}}$,
т.е. на $1/4(\mathbf{a}+\mathbf{b})$, $1/4(\mathbf{a}+\mathbf{c})$, $1/4(\mathbf{b}+\mathbf{c})$ или $1/4(\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c})$



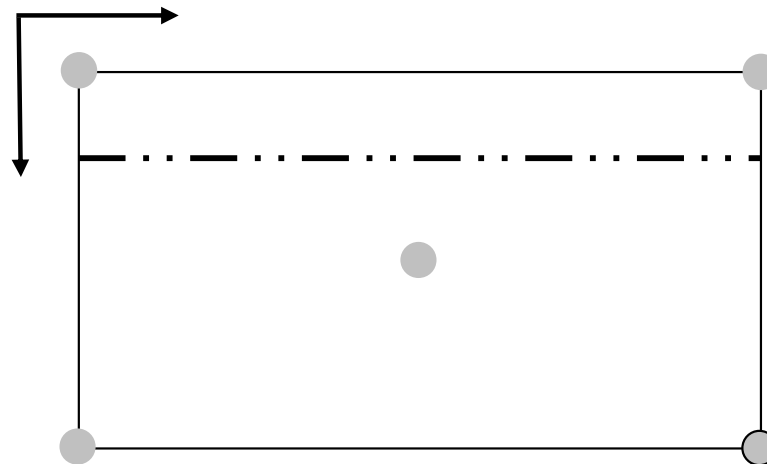
1/4 трансляции

открытый элемент симметрии
2-го порядка, т.к. $d^2 = t_{\text{центр}}$

d – «алмазные» плоскости (*diamond*): в структурах алмаза, (см. лекцию 10), олова, ромбической серы, тенардита Na_2SO_4 и мн. др.

Плоскость e – сдвиг на $1/2$ трансляции по двум взаимно перпендикулярным направлениям: наложение плоскостей a и b , a и c или b и c

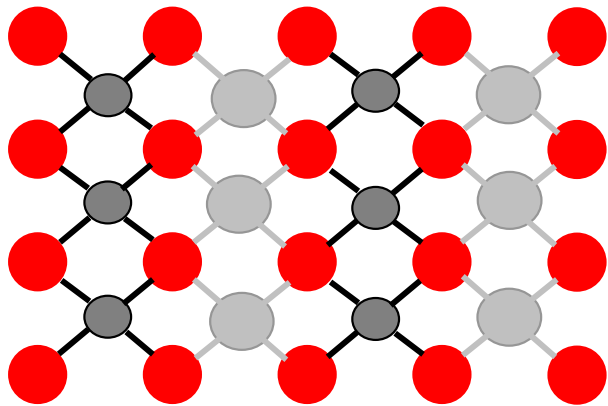
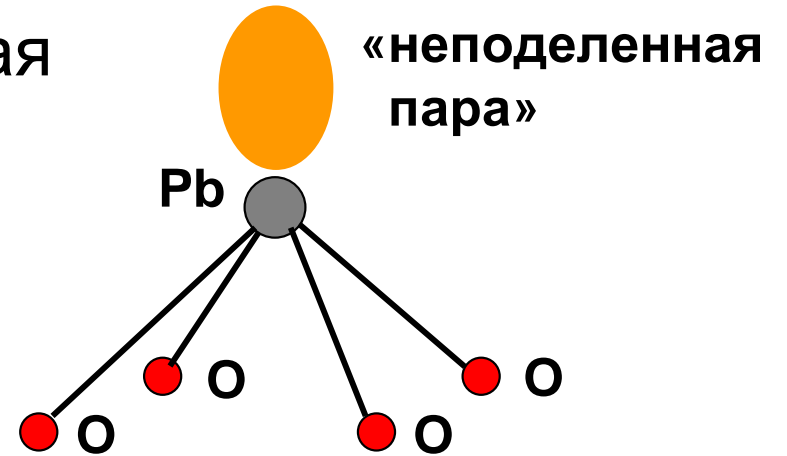
только в центрированных решетках



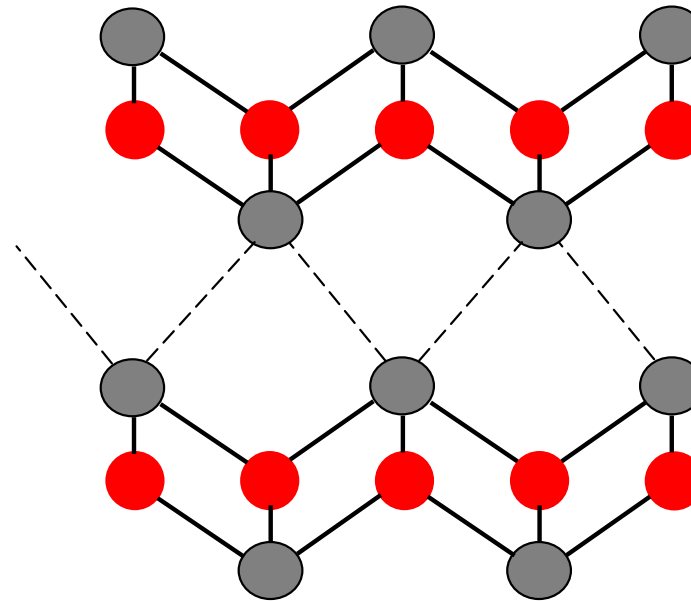
в кристаллах хлора, брома, иода, черного фосфора и др.,
[см. лекцию 10](#)

Скользящее отражение в кристаллах

PbO: тетрагонально-пирамидальная координация атомов **Pb**

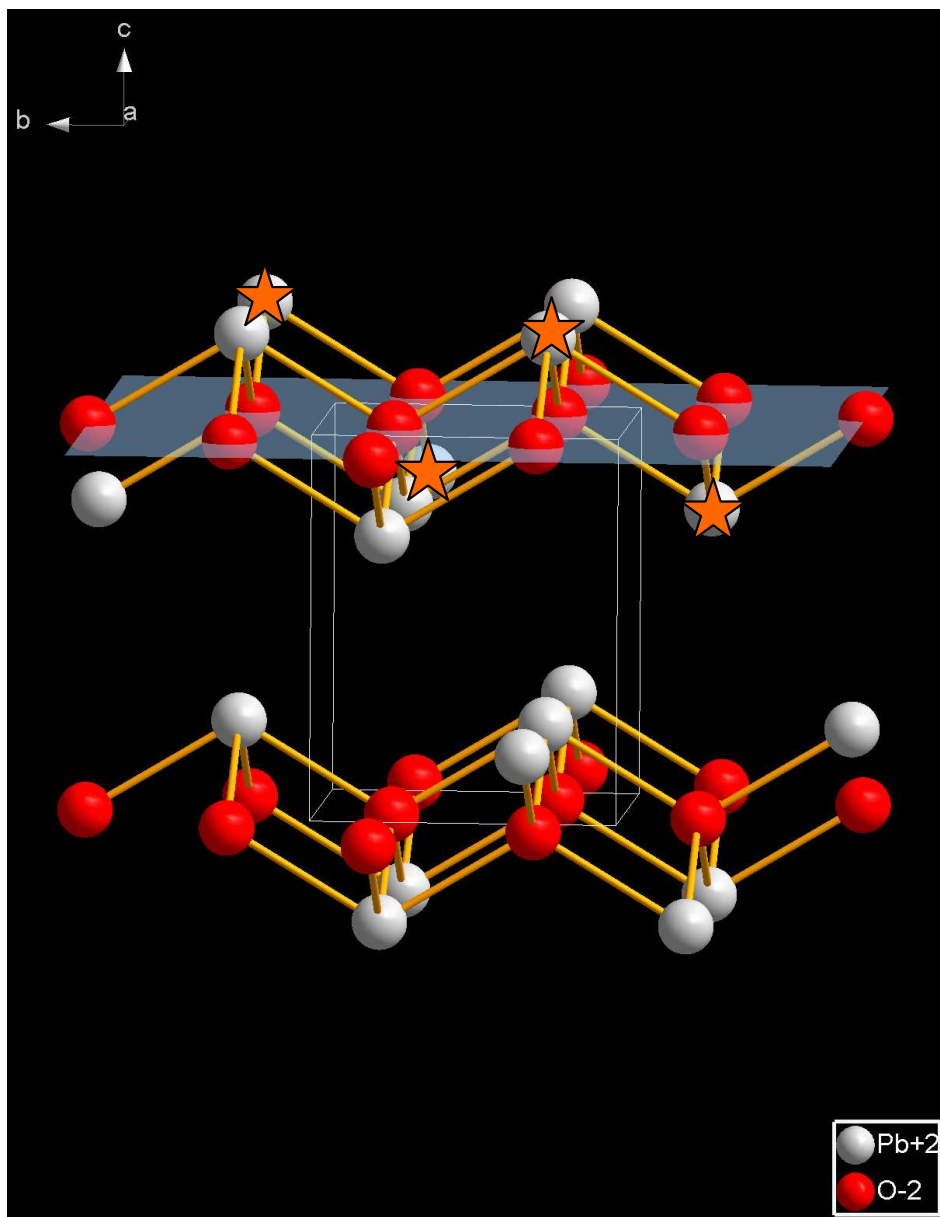


Слой PbO в кристалле

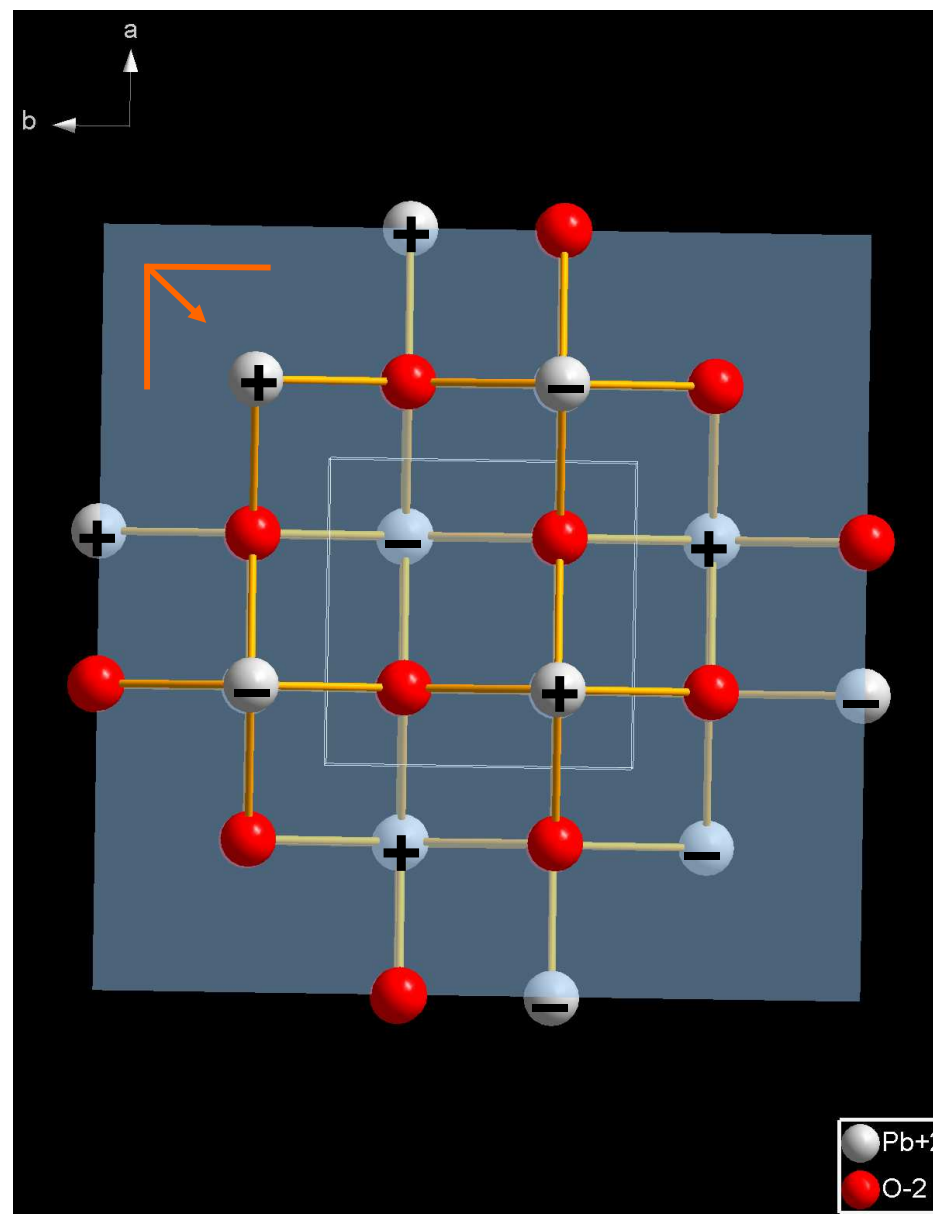


Соседние слои PbO

Плоскости n в кристалле PbO



проекция вдоль a



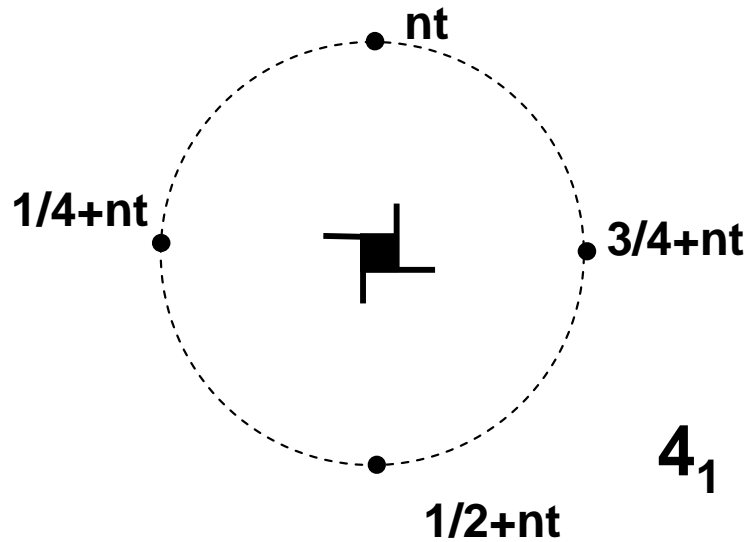
проекция вдоль c

Винтовые оси N_k

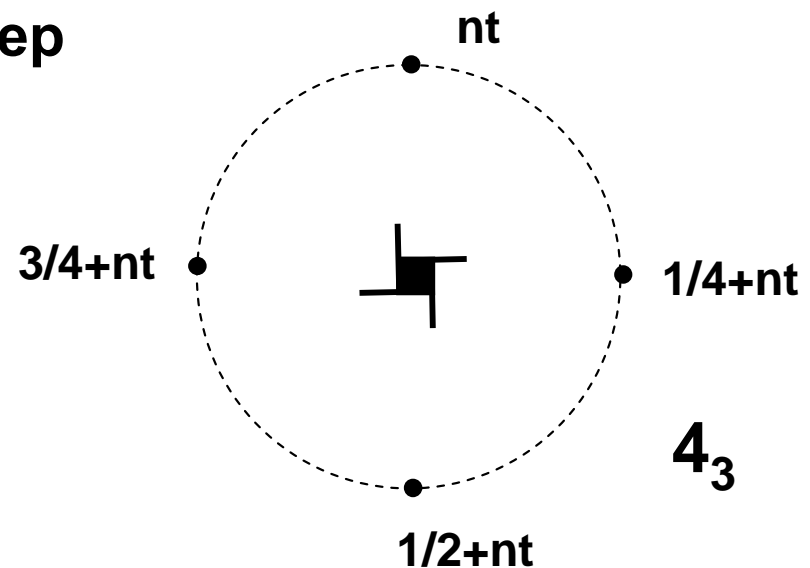
поворот на $360^\circ/n$ + сдвиг на $k(t/n)$ ($k < n$)

оси N_k и N_{n-k} энантиоморфны
(«левая» и «правая» формы одной «спирали»)

$2_1, 3_1$ и $3_2, 4_1$ и $4_3, 4_2, 6_1$ и $6_5, 6_2$ и $6_4, 6_3$
(оси $2_1, 4_2$ и 6_3 не имеют «левой» и «правой» форм)

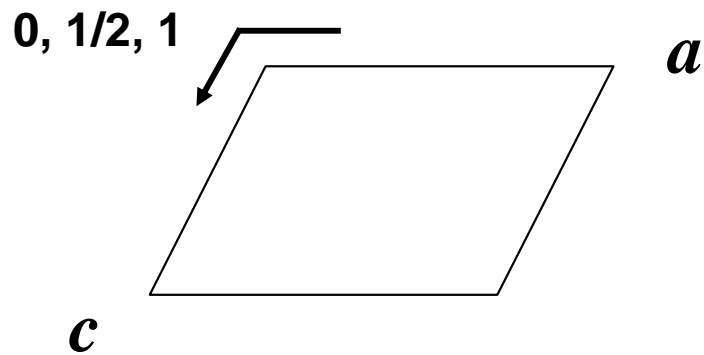


Пример

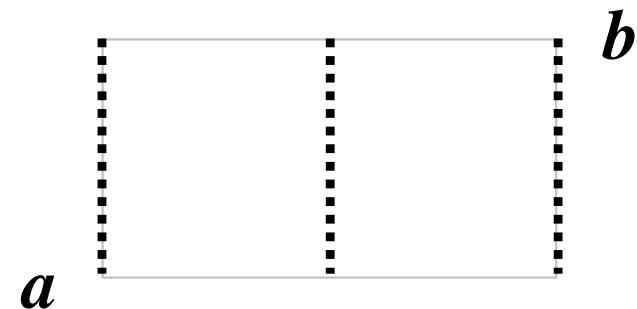


Элемент симметрии + перпендикулярная трансляция t_{\perp} :
перенос + возникновение нового элемента

(а) для элементов 2-го порядка ($m, 2, \bar{1}, 2_1, a(b,c,n), d, e$)
(как закрытых, так и открытых) – такой же элемент на середине t_{\perp}

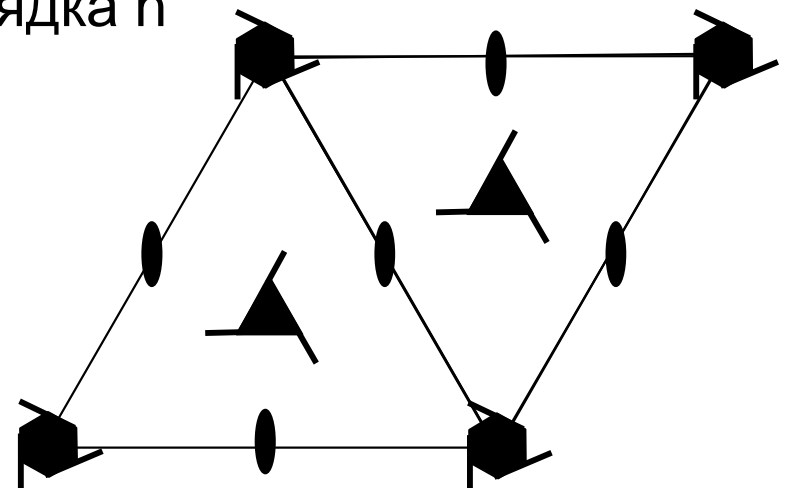


группа Pc



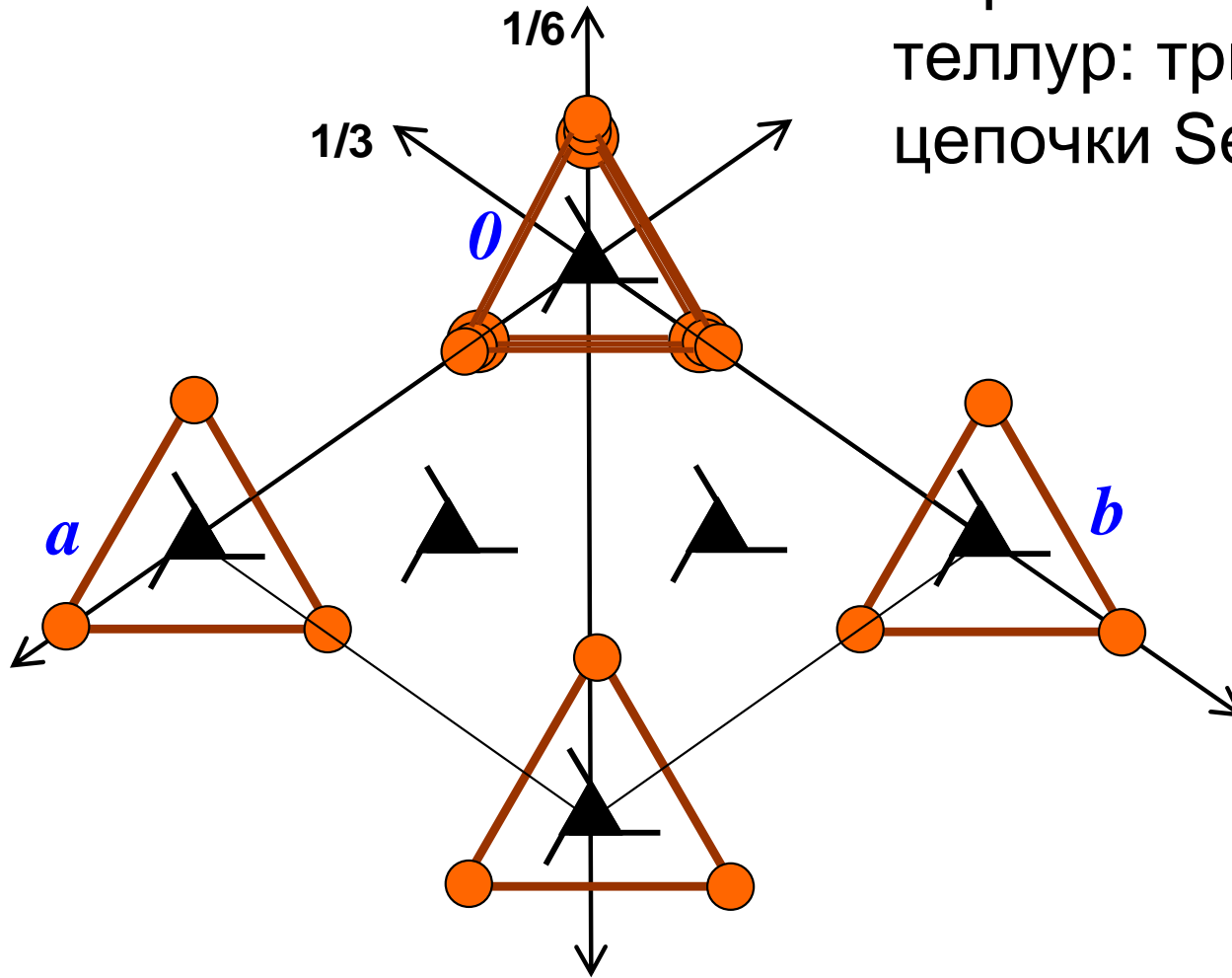
(б) для осей 3 – 6-го порядков – ось порядка n
в центре правильного n -угольника из
трансляций ($n = 3, 4$)

$P 6_2$
 $6_2 \supset 3_2, 2$



Винтовые оси в кристаллах

Серый селен и «металлический» теллур: тригональные кристаллы, цепочки Se_∞ или Te_∞ вдоль оси 3_1



Пространственная группа $P 3_1 21$

Взаимодействие элементов в пространственных группах

1. Закрытый элемент + трансляция

1а. Открытый элемент + трансляция

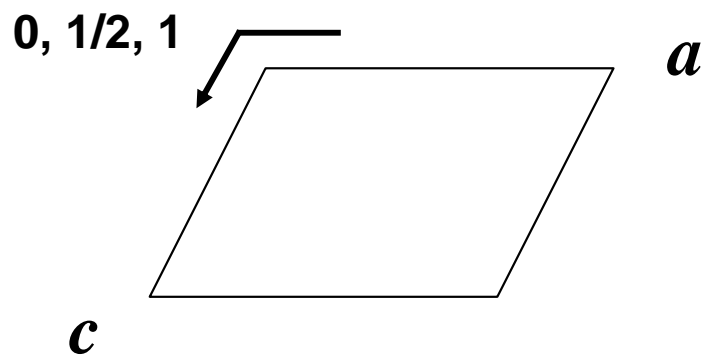
для перпендикулярных (\mathbf{t}_\perp) и наклонных ($\mathbf{t}_\perp + \mathbf{t}_\parallel$) трансляций

2. Закрытый элемент + открытый элемент

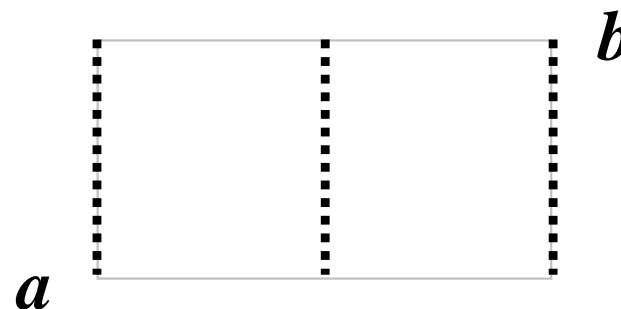
2а. Открытый элемент + открытый элемент

Элемент симметрии + трансляция t_{\perp} : перенос + возникновение нового элемента

(а) для элементов 2-го порядка ($m, 2, \bar{1}, 2_1, a(b,c,n), d, e$)
(как закрытых, так и открытых) – такой же элемент на середине t_{\perp}

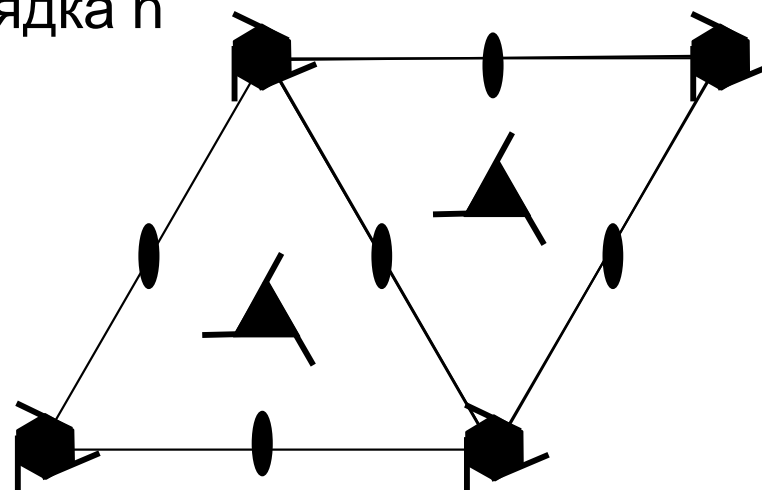


группа Pc



(б) для осей 3 – 6-го порядков – ось порядка n
в центре правильного n -угольника из
трансляций ($n = 3, 4$)

$P 6_2$
 $6_2 \supset 3_2, 2$



Элемент симметрии + наклонная трансляция

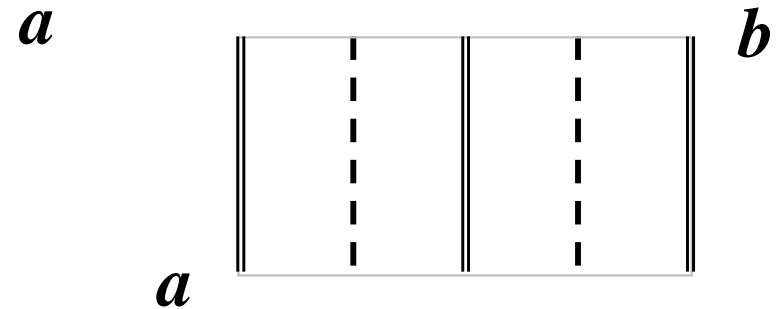
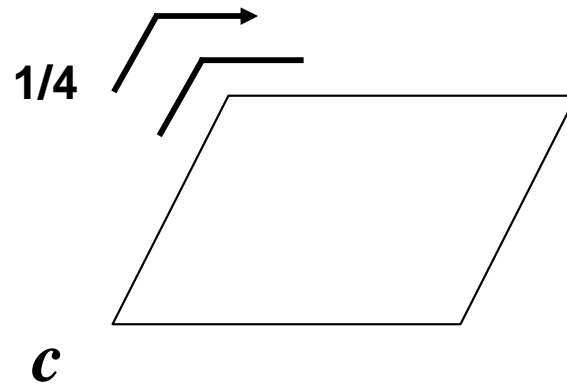
$$\mathbf{t} = \mathbf{t}_{\parallel} + \mathbf{t}_{\perp}$$

\mathbf{t}_{\parallel} «вливаётся», образуя новый элемент,
 \mathbf{t}_{\perp} переносит новый элемент на $t_{\perp}/2$

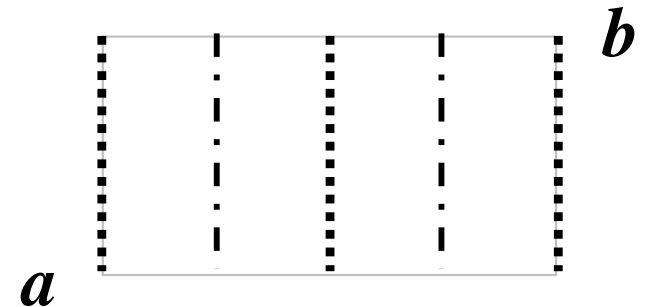
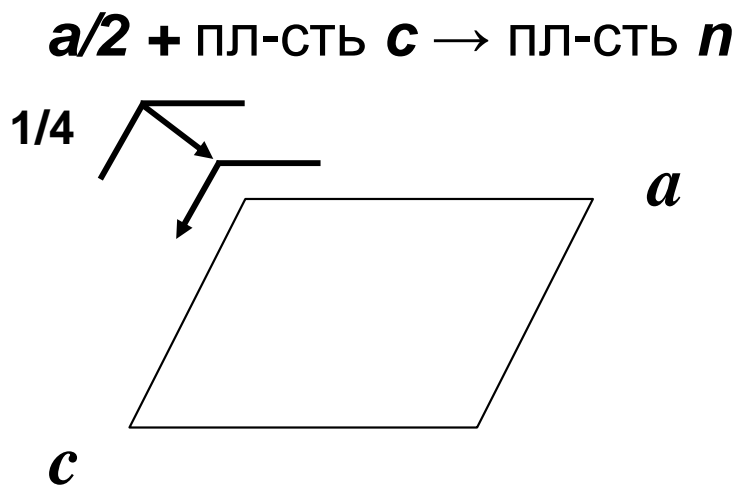
Моноклинные C: трансляция $t_c = a/2 + b/2$

$a/2 + \text{пл-сть } m \rightarrow \text{пл-сть } a$ $b/2 + \text{пл-сть } a \rightarrow \text{сдвиг на } b/4$

Группа **Cm**:
 $t_c + Pm$



Группа **Cc**:
 $t_c + Pc$



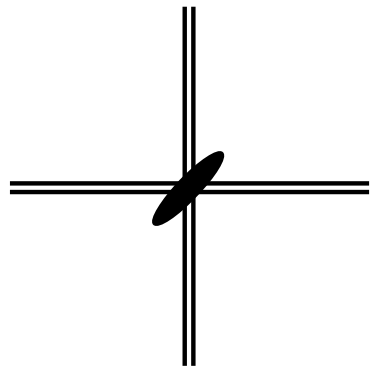
Взаимодействие открытых элементов симметрии с любыми закрытыми и открытыми элементами:

- (1) возникновение нового элемента
- (2) перемещение нового элемента

Если \mathbf{s} – суммарный сдвиг под действием взаимодействующих элементов, то

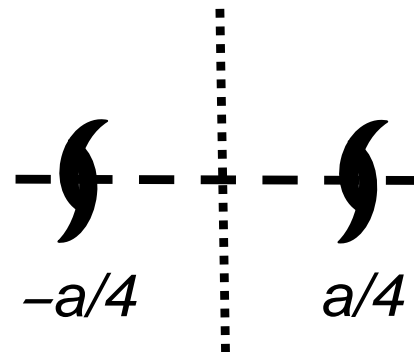
$$\mathbf{s} = \mathbf{s}_{\parallel} + \mathbf{s}_{\perp}$$

где \mathbf{s}_{\parallel} «**вливаётся**» в новый элемент,
 \mathbf{s}_{\perp} **перемещает** его на величину $\mathbf{s}_{\perp}/2$



$mm2$

$$\mathbf{s}_{\parallel} = \mathbf{s}_{\perp} = 0$$



$ca2_1$

$$\mathbf{s}_{\parallel} = c/2$$

$$\mathbf{s}_{\perp} = a/2$$