химфак МГУ, осень 2009

Строение кристаллических веществ и материалов

лекция № 8

Пространственные группы

Операции симметрии молекул –
точечные группы **(бесконечно много)**

Операции симметрии кристаллов –
пространственные группы **(230 групп)**

Составные части пространственных групп

1. трансляции решетки (**P** – координатные;
   A, **B**, **C**, **I**, **F**, **R** – координатные + «наклонные»)

2. закрытые элементы симметрии
   (1), 2, 3, 4, 6, $\bar{1}$, m, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$;

3. открытые элементы симметрии
   («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:

$$R^n = pt,$$

где t – трансляция, **n** > **p** – целые числа

Международный символ пространственной группы: трансляции + другие элементы симметрии

тип центрирования:
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

Если **в символе группы** только закрытые элементы – **симморфные** пространственные группы.
Если **в символе группы** есть открытые элементы – **несимморфные** пространственные группы

В любой пространственной группе максимальная нормальная подгруппа – абелева группа трансляций

$$\mathbf{G_{пр} \triangleright T(3)}$$

Симморфные пространственные группы – это полупрямые произведения группы трансляций на кристаллографический класс

$$\mathbf{G_{пр} = T \rtimes G_{крист}}$$

Симморфные пространственные группы:
решетка Браве + кристаллографический класс

$P1$, $P\bar{1}$, $P2$, Pm, $P2/m$, $C2$,..., $I4/m$, $Fm\bar{3}m$ и т.д.

Кристаллографические классы + их решетки Браве:
61 комбинация

другие ориентации элементов симметрии
к трансляциям решетки:
еще 12 сочетаний

Вместе – 73 симморфные группы

Симморфные: 73 пространственные группы
(P1, P2/m, Cmm2, I4/m, F m $\bar{3}$m и т.д.)

Несимморфные пространственные группы: замена некоторых или всех закрытых элементов соответствующими открытыми элементами

Несимморфные: 146 пространственных групп
($P2_1/c$, $Pna2_1$, P4/nmm, $P6_3mc$, F d $\bar{3}$m и т.д)

219 геометрически различных групп

+ 11 энантиоморфов ($P3_1$ и $P3_2$, $P6_122$ и $P6_522$, и т.д.)

230 пространственных (федоровских) групп

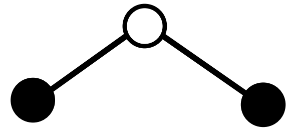
Пространственные группы низших сингоний

Сингония и решетки Браве	Классы	Пространственные группы (в скобках обозначения по Шенфлису)	
		симморфные	несимморфные
Триклинная (P)	**1 (C_1)** **$\bar{1}$ (C_i)**	**P 1 (C_1^1)** **P $\bar{1}$ (C_i^1)**	
Моноклинная (P, C)	**2 (C_2)**	**P2 (C_2^1)** **C2 (C_2^3)**	**P2$_1$ (C_2^2)**
	m (C_s)	**Pm (C_s^1)** **Cm (C_s^3)**	**Pc (C_s^2)** **Cc (C_s^4)**
	2/m (C_{2h})	**P2/m (C_{2h}^1)** **C2/m (C_{2h}^3)**	**P2$_1$/m (C_{2h}^2), P2/c (C_{2h}^4),** **P2$_1$/c (C_{2h}^5), C2/c (C_{2h}^6)**

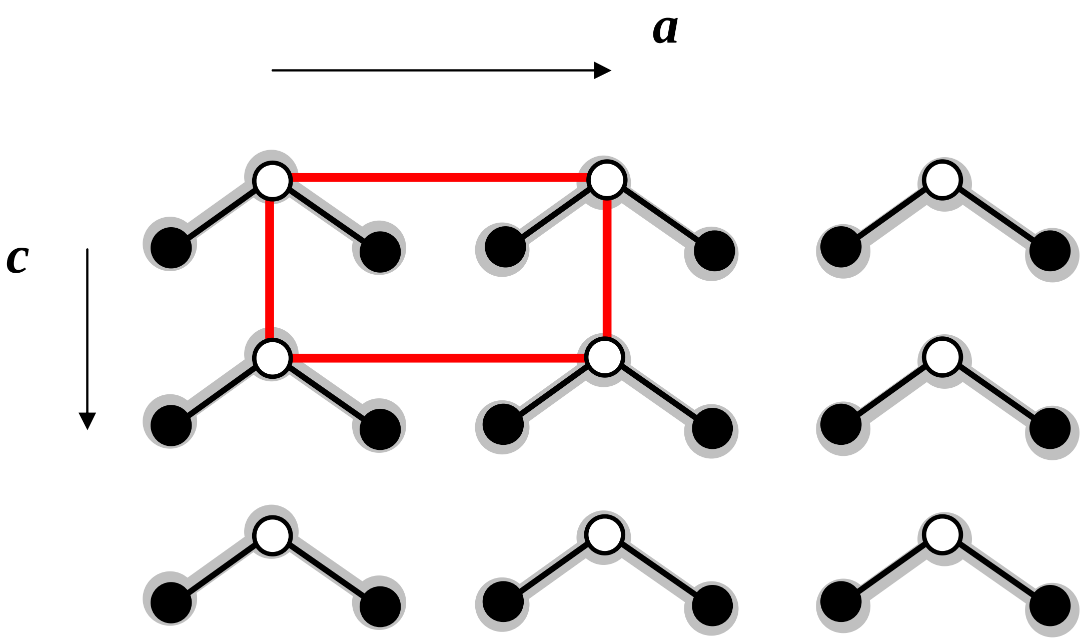
классы	Пространственные группы орторомбической сингонии	
	симморфные	несимморфные
222 (D_2)	P222 C222 F222 I222	$P222_1$, $P2_12_12$, $P2_12_12_1$ $C222_1$ $I2_12_12_1$
mm2 (C_{2v})	Pmm2 Cmm2, Amm2 Fmm2 Imm2	$Pmc2_1$, Pcc2, Pma2, $Pca2_1$, Pnc2, $Pmn2_1$, Pba2, $Pna2_1$, Pnn2 $Cmc2_1$, Ccc2, Aem2, Ama2, Aea2 Fdd2 Iba2, Ima2
mmm (D_{2h})	Pmmm Cmmm Fmmm Immm	Pnnn, Pccm, Pban, Pmma, Pnna, Pmna, Pcca, Pbam, Pccn, Pbcm, Pnnm, Pmmn, Pbcn, Pbca, Pnma Cmcm, Cmce, Cccm, Cmme, Ccce Fddd Ibam, Ibca, Imma

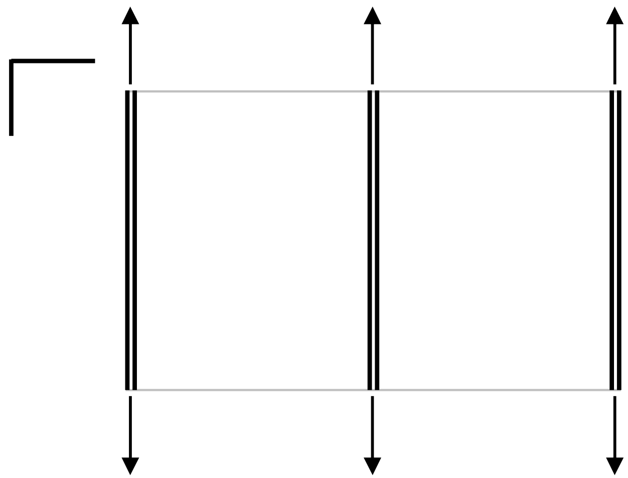
Точечная симметрия + решетка

Пример1: **mm2**



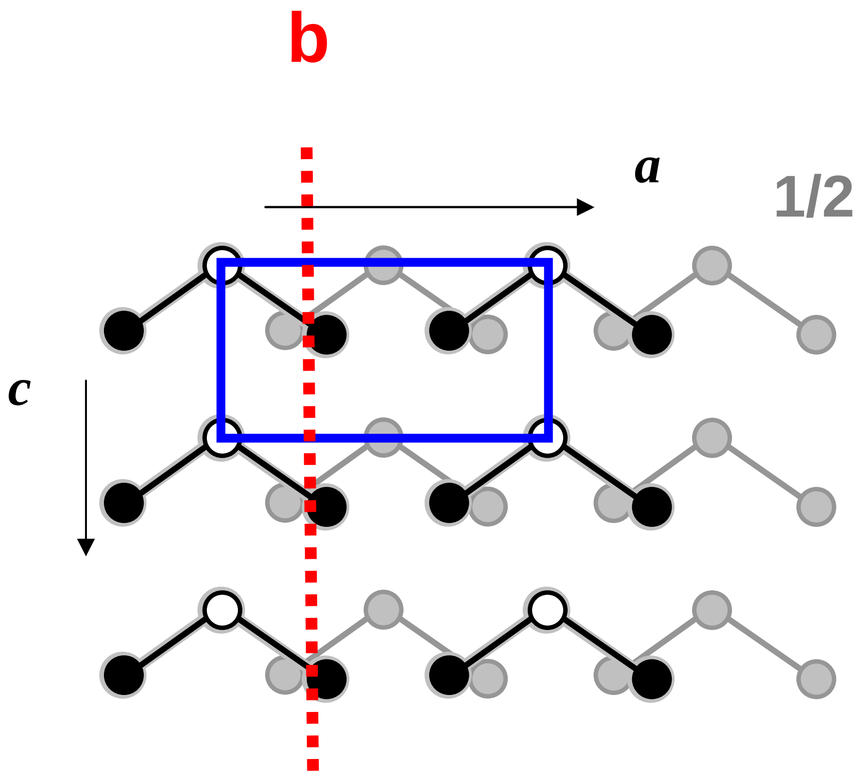
mm2



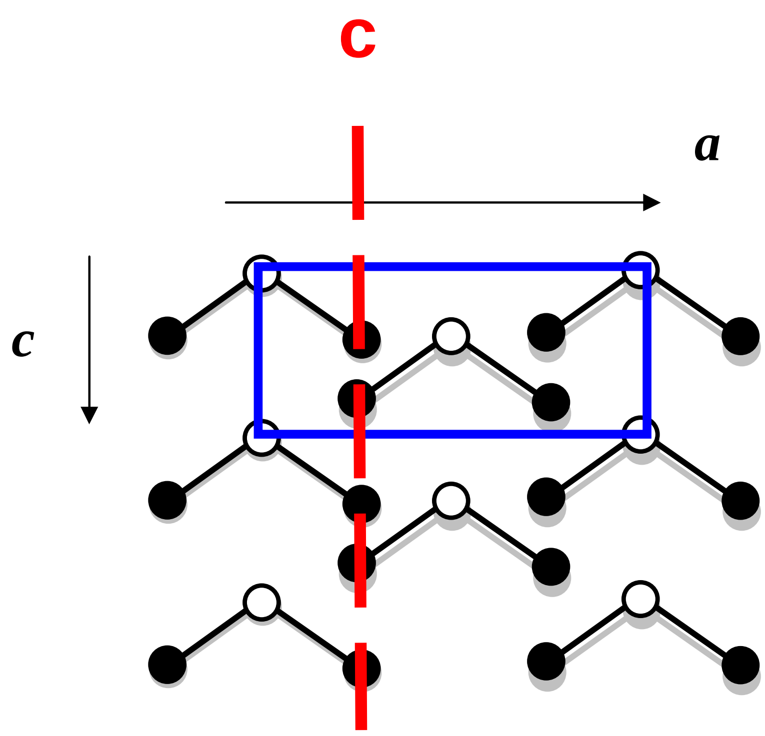


Pmm2

Пример 1a: **mm2** + центрирование



Cmm2

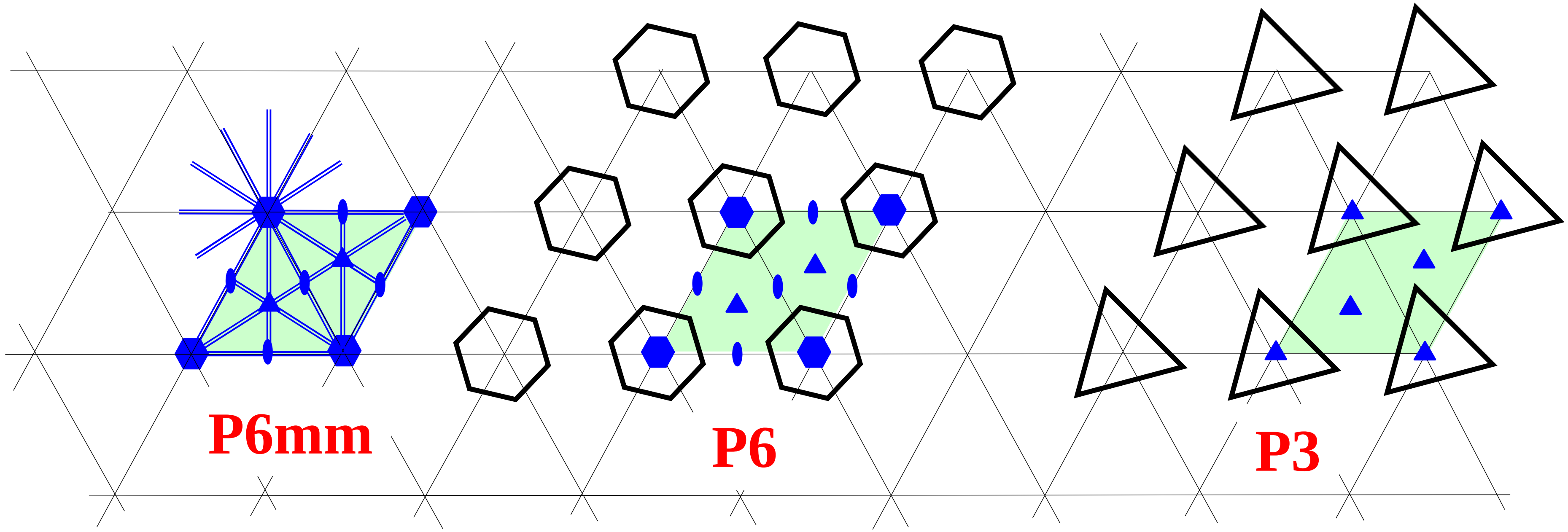


Bmm2 ≠ Cmm2

Пространственные группы средних сингоний

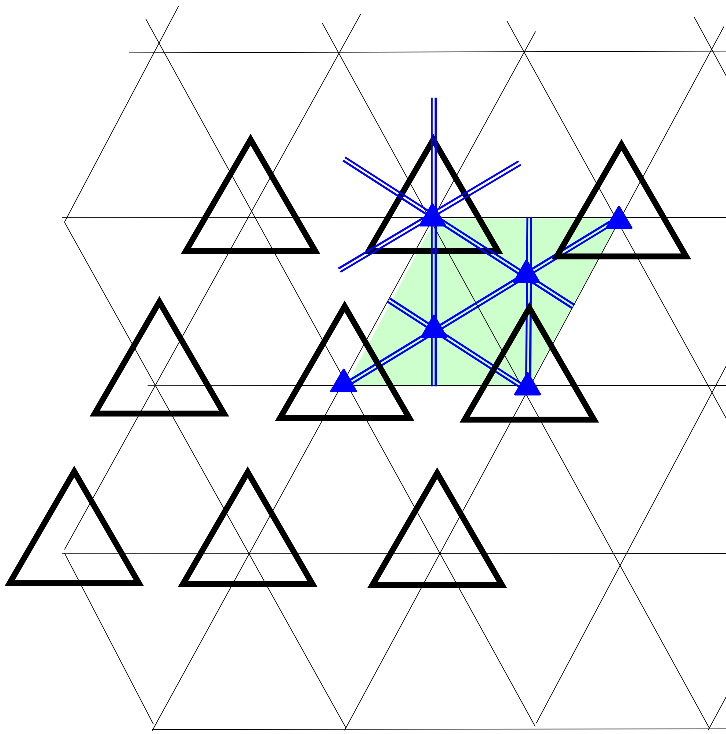
сингония	класс	пространственные группы (в скобках – по Шенфлису)	
		симморфные	несимморфные
Триго- нальная (P, R)	$3\ (C_3)$ $\bar{3}\ (S_6)$ $32\ (D_3)$ $3m\ (C_{3v})$ $\bar{3}m\ (D_{3d})$	$P3\ (C_3^1)$, $R3\ (C_3^4)$ $P\bar{3}$, $R\bar{3}$ $P312$, $P321$, $R32$ $P3m1$, $P31m$, $R3m$ $P\bar{3}1m$, $P\bar{3}m1$ $R\bar{3}m$,	$P3_1\ (C_3^2)$, $P3_2\ (C_3^3)$ $P3_112$, $P3_121$, $P3_212$, $P3_221$ $P3c1$, $P31c$, $R3c$ $P\bar{3}1c$, $P\bar{3}c1$, $R\bar{3}c$
Гексаго- нальная (P)	$6\ (C_6)$ $\bar{6}\ (C_{3h})$ $6/m\ (C_{6h})$ $622\ (D_6)$ $6mm\ (C_{6v})$ $\bar{6}m\ (D_{3h})$ $6/mmm$ (D_{6h})	$P6$ $P\bar{6}$ $P6/m$ $P622$ $P6mm$ $P\bar{6}m2$, $P\bar{6}2m$ $P6/mmm$	$P6_1$, $P6_5$, $P6_2$, $P6_4$, $P6_3$ $P6_3/m$ $P6_122$, $P6_522$, $P6_222$, $P6_422$, $P6_322$ $P6cc$, $P6_3cm$, $P6_3mc$ $P\bar{6}c2$, $P\bar{6}2c$ $P6/mcc$, $P6_3/mcm$, $P6_3/mmc$

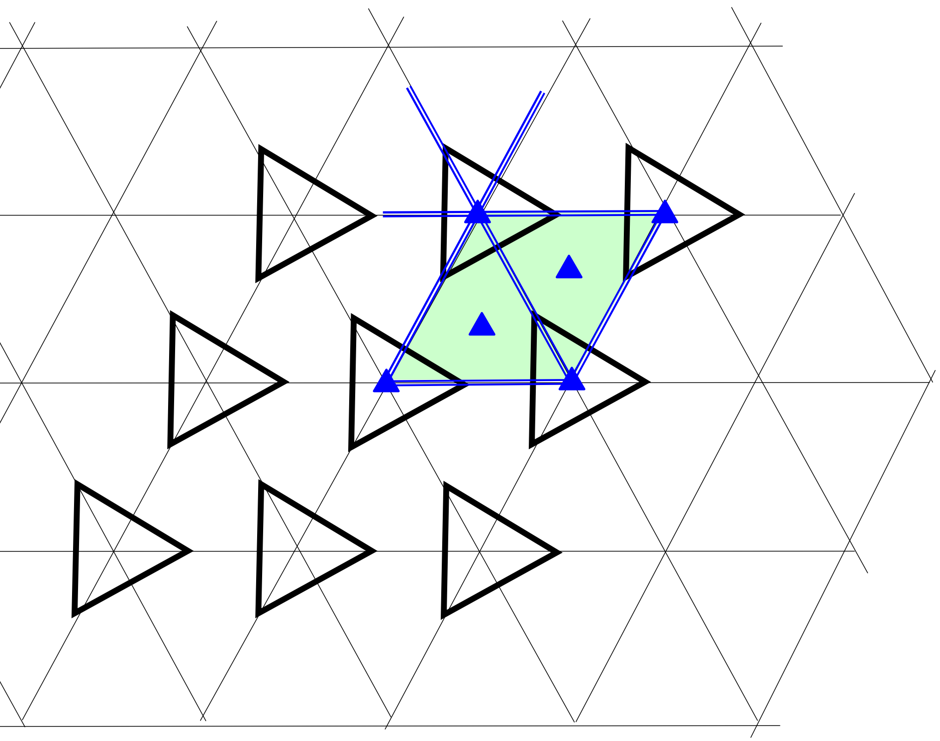
Оси 6 и 3 в «диэдрической» гексагональной решетке (не имеющей горизонтальной плоскости m)



6mm ⊃ 6, 3m, 3

Пример 2: группы ***P3m1*** и ***P31m***
3m + трансляции

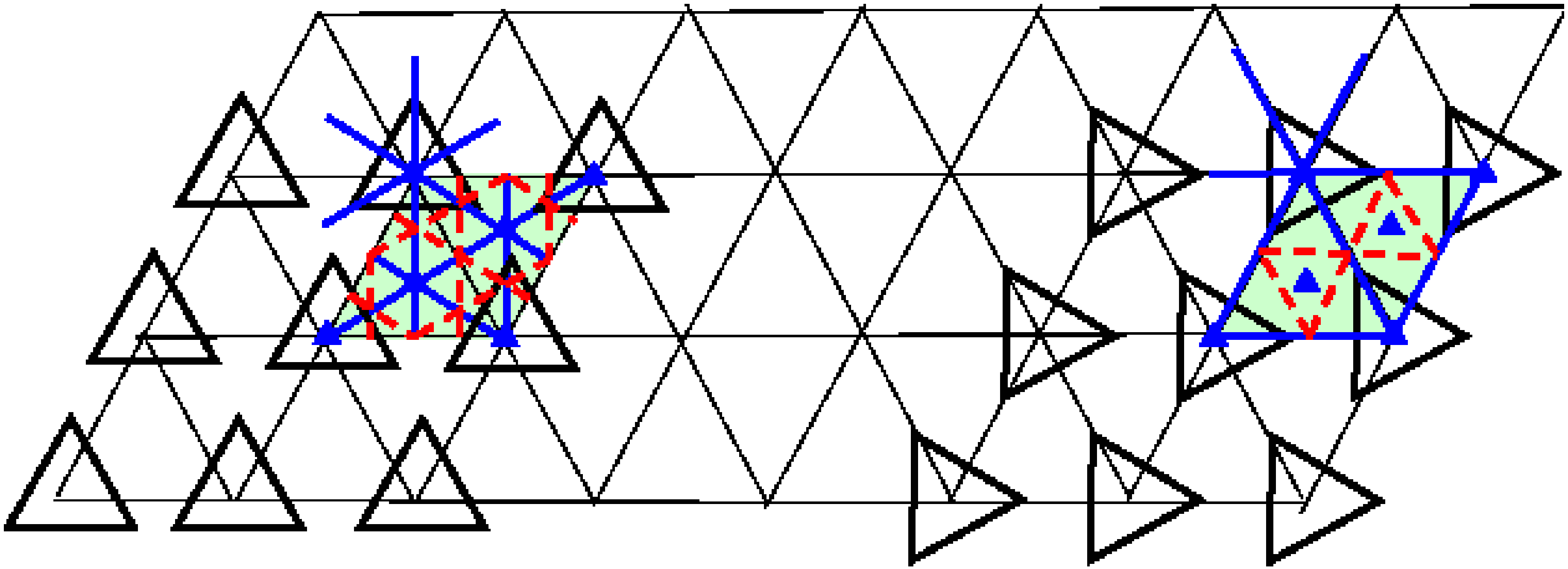




P3m1 **P31m**

В симморфных группах могут содержаться открытые элементы симметрии

(их не должно быть только в СИМВОЛЕ симморфной группы)
Например, C2 или Cm



P3m1 **P31m**

Пространственные группы кубической сингонии

Класс	Пространственные группы (в скобках – по Шенфлису)	
	симморфные	несимморфные
2 3 (T)	P 2 3 (T^1), F 2 3 (T^2), I 2 3 (T^3)	P 2_1 3 (T^4), I 2_1 3 (T^5)
m $\bar{3}$ (T_h)	P m $\bar{3}$, F m $\bar{3}$, I m $\bar{3}$	P n $\bar{3}$, F d $\bar{3}$, P a $\bar{3}$, I a $\bar{3}$
4 3 2 (O)	P 4 3 2, F 4 3 2, I 4 3 2	P 4_1 3 2, P 4_3 3 2, P 4_2 3 2, F 4_1 3 2, I 4_1 3 2
$\bar{4}$ 3 m (T_d)	P $\bar{4}$ 3 m, F $\bar{4}$ 3 m, I $\bar{4}$ 3 m	P $\bar{4}$ 3 n, F $\bar{4}$ 3 c, I $\bar{4}$ 3 d
m $\bar{3}$ m (O_h)	P m $\bar{3}$ m, F m $\bar{3}$ m, I m $\bar{3}$ m	P m $\bar{3}$ n, P n $\bar{3}$ m, P n $\bar{3}$ n, F m $\bar{3}$ c, F d $\bar{3}$ m, F d $\bar{3}$ c, I a $\bar{3}$ d

Орбиты пространственных групп

Pmm2

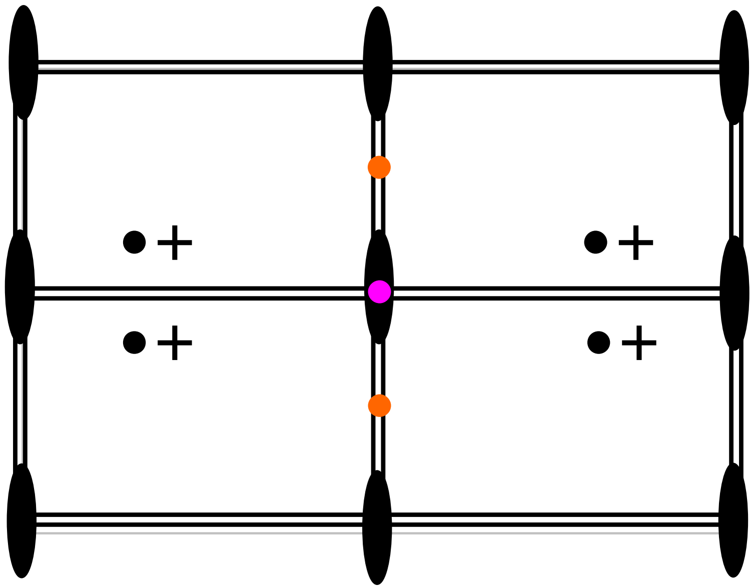
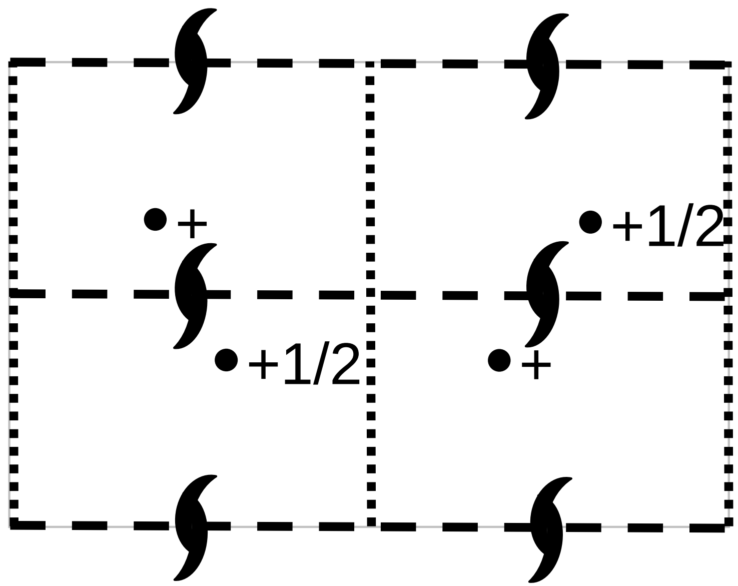


график группы

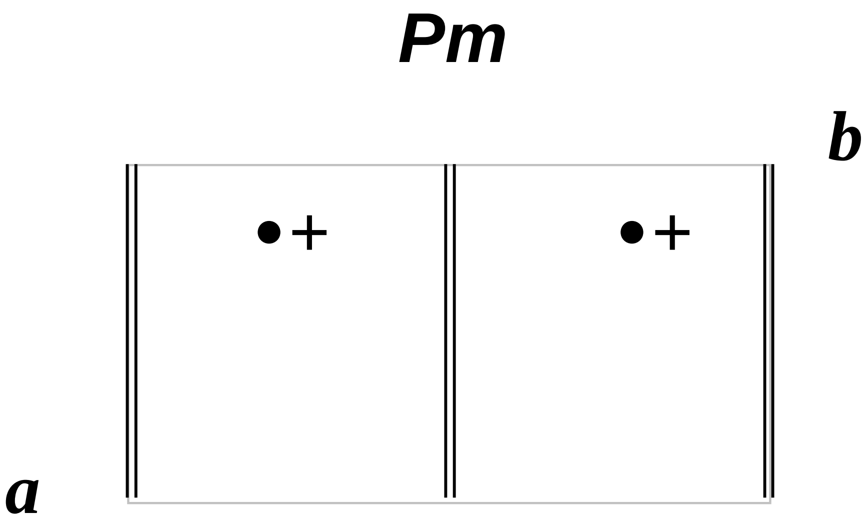
Pca2$_1$

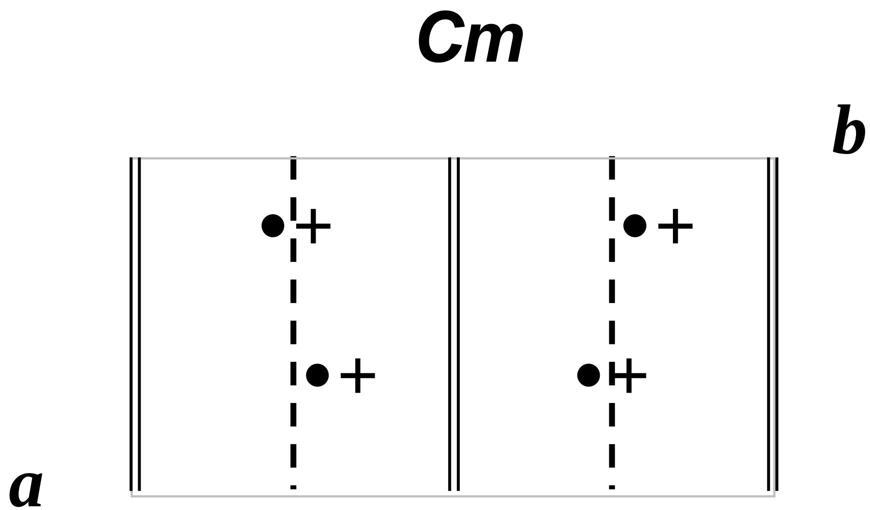


Позиции	кратность	
1	**4**	**общая**
m	**2**	**частные**
mm2	**1**	

кратность общих позиций в *Pmm2* и в *Pca2$_1$* равна порядку класса (т.е. группы mm2)

В центрированных решетках





кратность общего положения в *Cm* вдвое выше, чем в *Pm*

A, B, C, I: кратность = порядок класса × 2

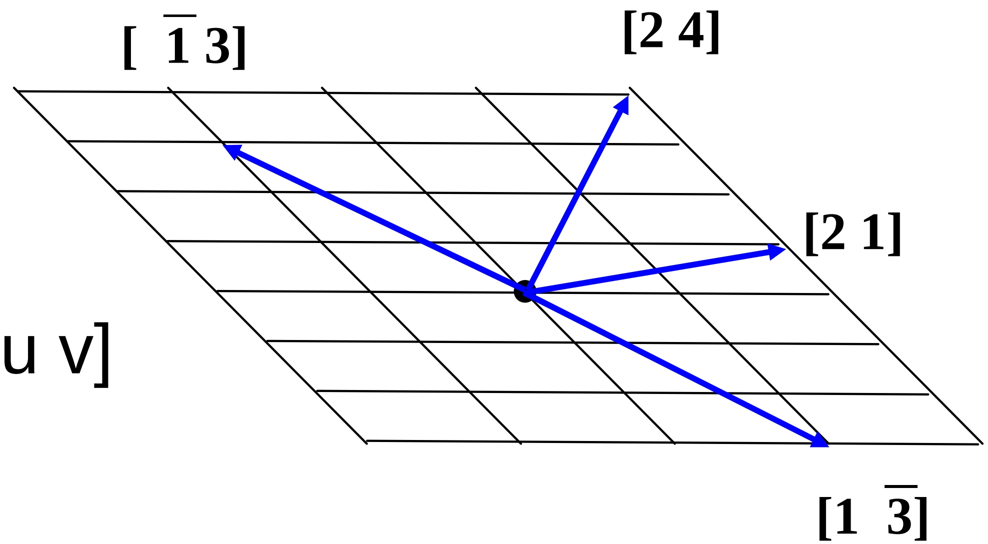
R: × 3

F: × 4

Какую информацию можно получить из символа пространственной группы?

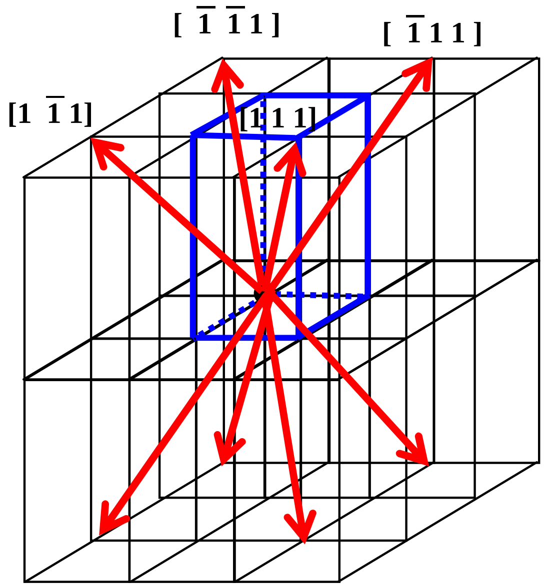
Направления и плоскости в кристалле

(а) Направления [u v w]



2D-решетка: [u v]

Симметрически связанные направления
<u v w>: решетка + простр. группа,



$Pna2_1$ (класс **mm2**): <111> = набор [±1±1 1]

Pbca (класс **mmm**): <111> = набор [±1±1±1]

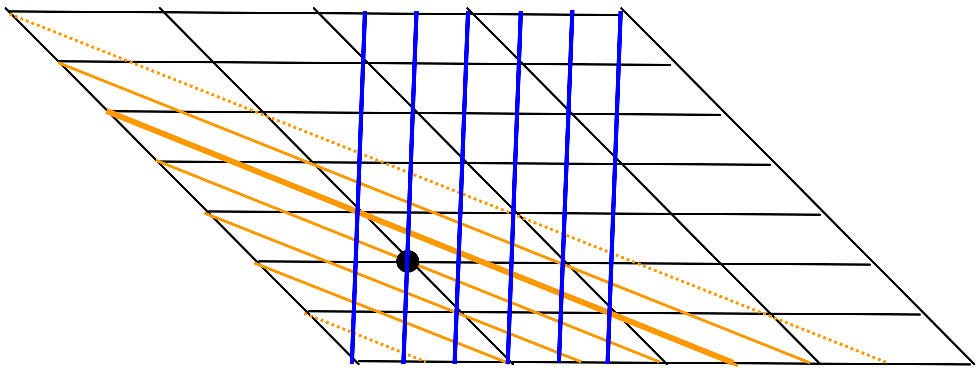
Индексы Миллера (hkl)

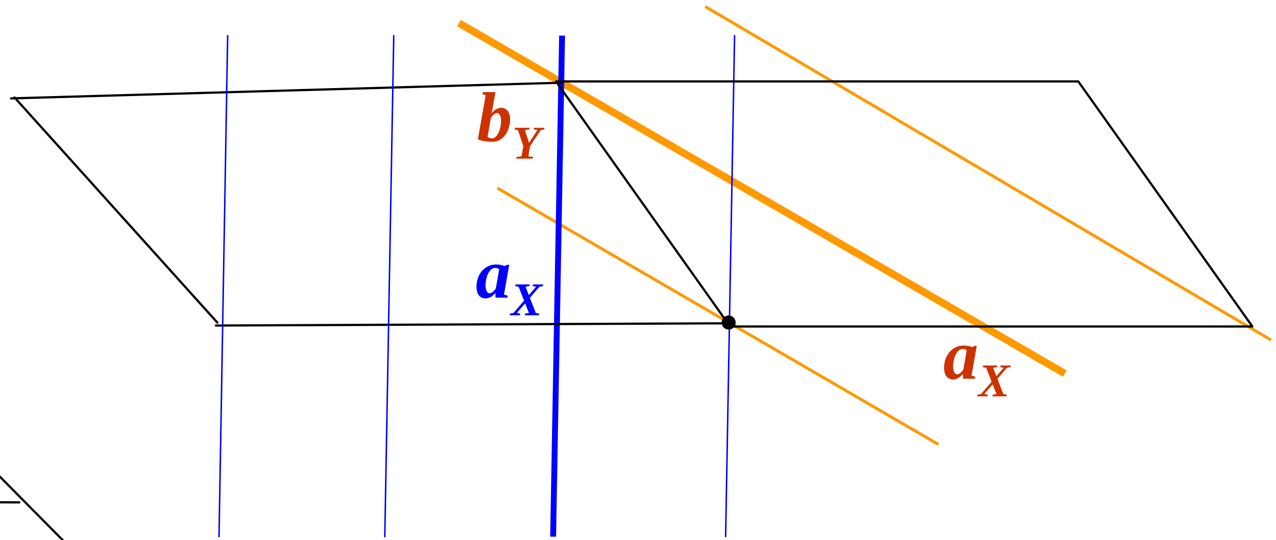
2D-решетка $\perp$ ***c***: (h k 0)

система линий (2 1) или
проекция системы плоскостей (2 1 0)

$\mathrm{h} = \boldsymbol{a} / \boldsymbol{a}_X = 2$

$\mathrm{k} = \boldsymbol{b} / \boldsymbol{b}_Y = 1$



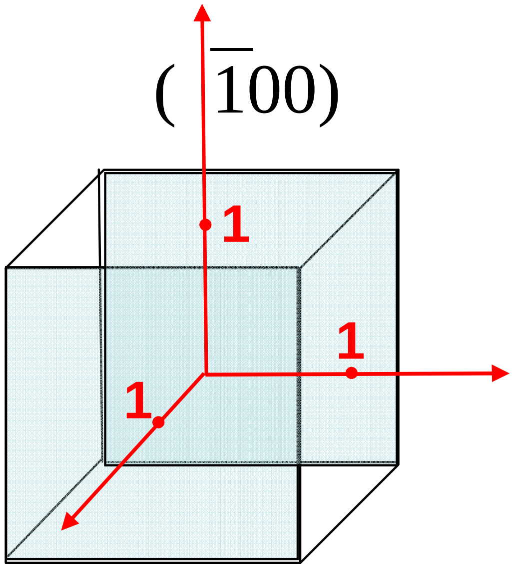


$\mathrm{h} = \boldsymbol{a} / \boldsymbol{a}_X = -3$

$\mathrm{k} = \boldsymbol{b} / \boldsymbol{b}_Y = 1$

проекция плоскостей ($\bar{3}$ 1 0)

Симметрически связанные плоскости: **форма {hkl}**



класс **m $\bar{3}$ m**

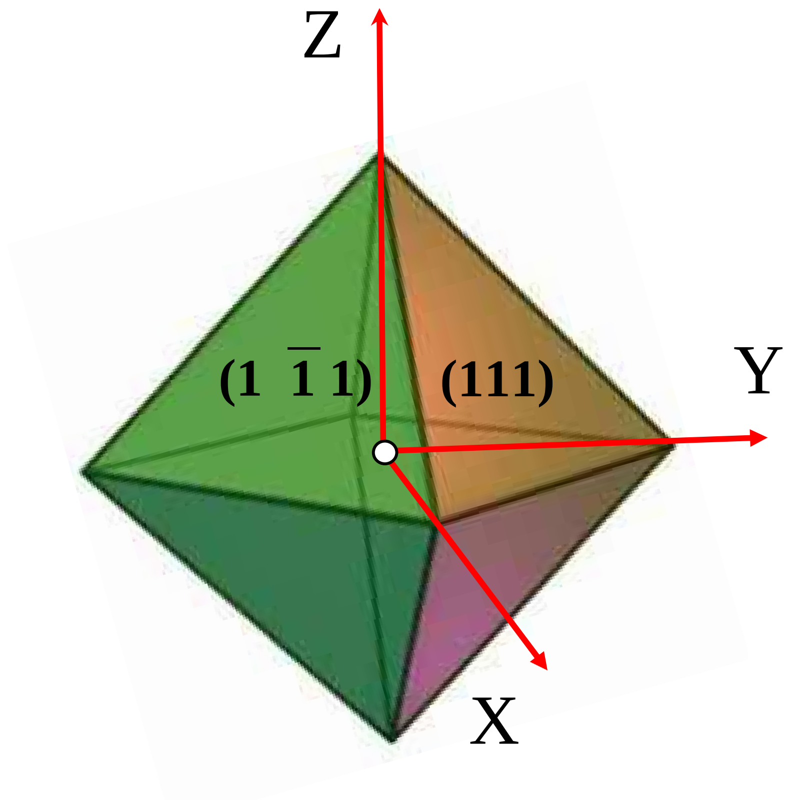
форма {100}: куб;

грани (±1 0 0), (0±1 0) и (0 0±1)

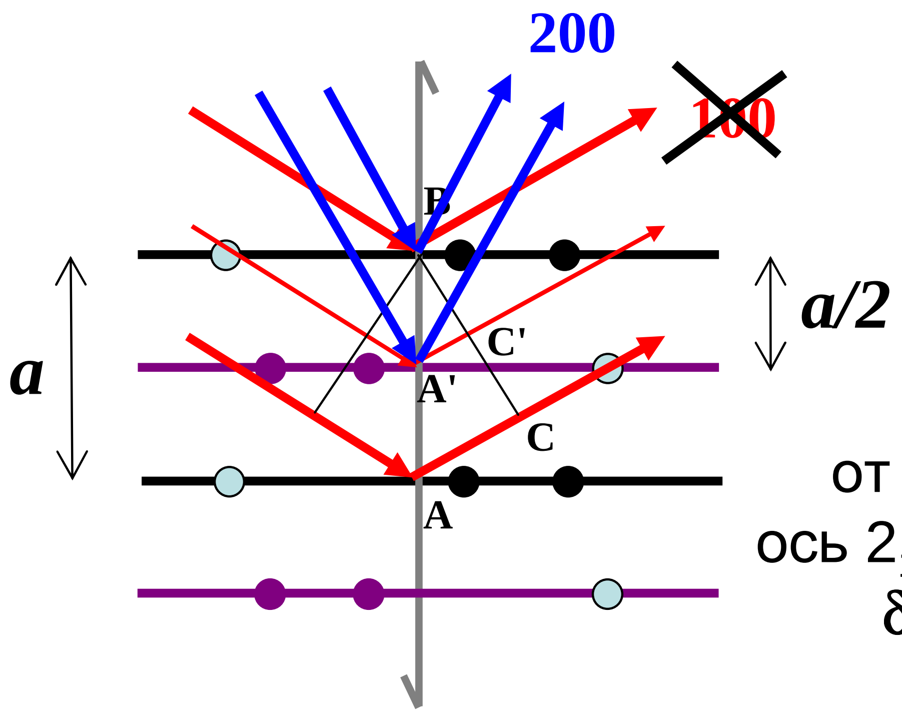
грань (100)

форма {111}: грани (±1 ±1 ±1)

октаэдр



Открытые элементы симметрии: систематические погасания рефлексов



$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$$

пример: ось 2_1 || $\boldsymbol{a}$

рефлекс **100**: разность хода лучей от атомных плоскостей с **d=*a*: δ=2AC=λ**
ось 2_1: атомные плоскости на расстоянии ***a***/2
δ=**2AC'**=λ/2 – **рефлекс 100 погашен**

Рефлекс **200** (**другой угол θ !**):
Для пл-стей с d=***a***, δ=2λ, а для d=***a/2***
δ=λ, т.е. **рефлекс 200 не погашен**.

Если ось 2_1 || $\boldsymbol{a}$
для **I ≠0** необходимо
h00 с ***h=2n***

Правила погасания рефлексов: связь с открытыми элементами симметрии

Центрированные решетки: рефлексы общего индекса hkl (h,k,l≠0)

A-решетка: $k+l=2n$, **B**: $h+l=2n$; C: $h+k=2n$; I: $h+k+l=2n$;

F: $h+k=2n,\ h+l=2n,\ k+l=2n$ (все четные или все нечетные),

«гексагон. **R**»: $-h+k+l=3n$

Плоскости скользящего отражения:

$\mathbf{a}(xz)$: $h0l,\ h=2n$; $\mathbf{a}(xy)$: $hk0,\ h=2n$; $\mathbf{n}(yz)$: $0kl,\ k+l=2n$, $\mathbf{d}(yz)$: $0kl,\ k+l=4n$, и т.д.

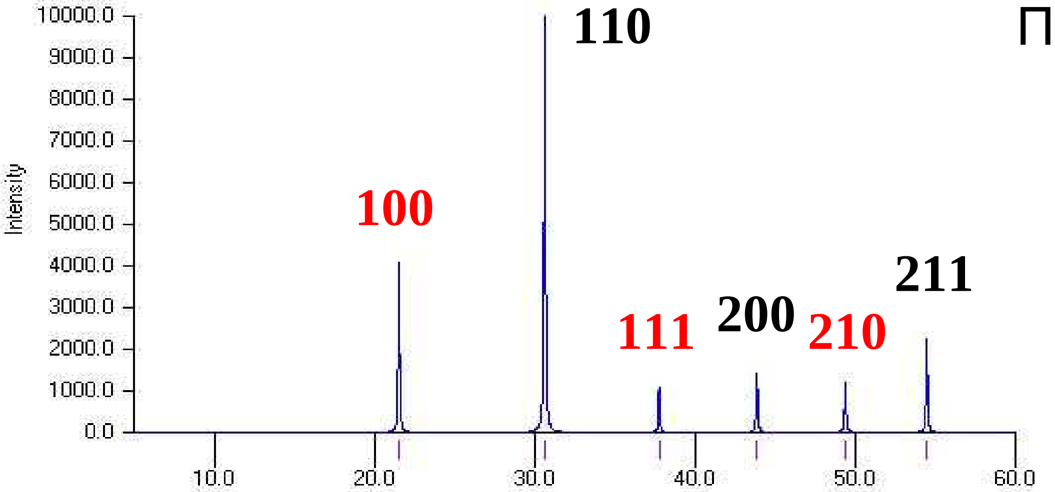
Винтовые оси:

$2_1 \parallel x$: $h00,\ h=2n$, $2_1 \parallel y$: $0k0,\ k=2n$, $2_1 \parallel z$: $00l,\ l=2n$; $3_1(3_2) \parallel z$: $00l,\ l=3n$, $4_1(4_3) \parallel z$: $00l,\ l=4n$; $4_2 \parallel z$: $00l,\ l=2n$; $6_1(6_5) \parallel z$: $00l,\ l=6n$; $6_2(6_4)$: $00l,\ l=3n$, $6_3 \parallel z$: $00l.\ l=2n$. (Порай-Кошиц, гл. 3, § 2)

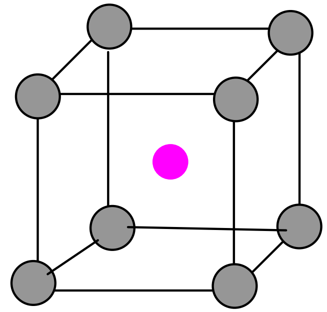
Пример 1: симметрия дифракционной картины (класс Лауэ) **2/m**, рефлексы ***hkl*** не погашены, ***h0l: l=2n***, ***0k0: k=2n*** → простр. группа **$P2_1/c$**

Пример 2: то же, но ***hkl*** и ***h0l*** не погашены, ***0k0: k=2n*** → простр. группы **$P2_1$** ***или*** **$P2_1/m$**

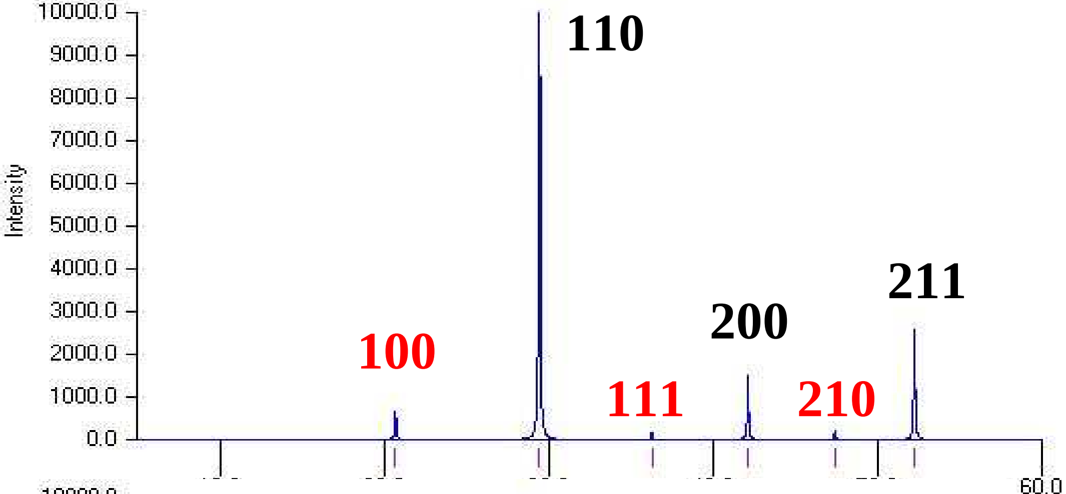
Пример из лекции №3



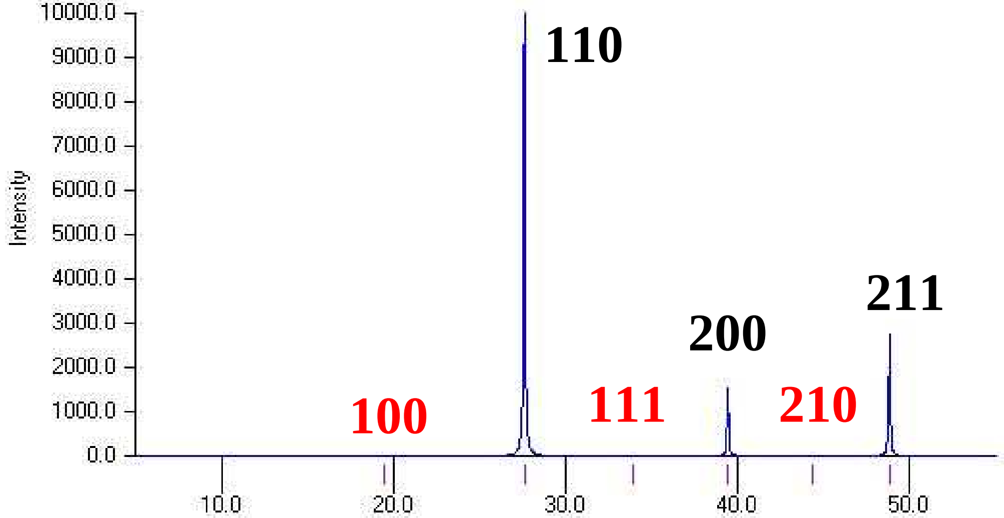
CsCl



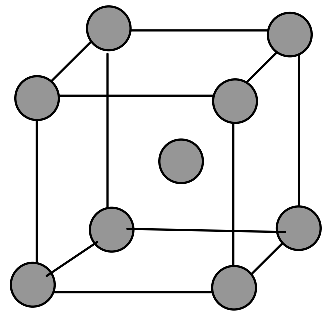
тип CsCl
нет погасаний



CsBr



CsI

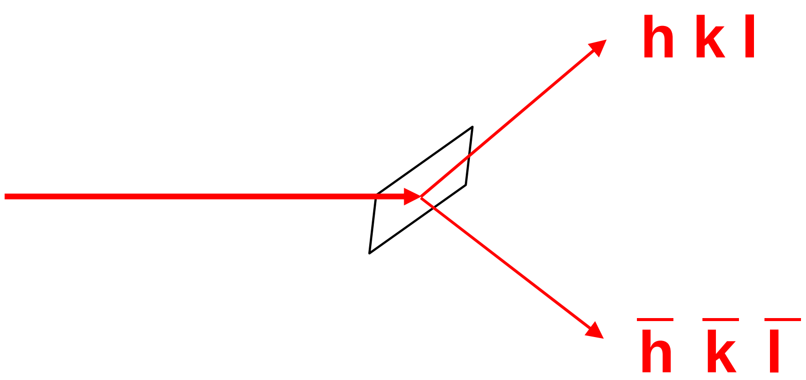


ОЦК:

h+k+l=2n

Дифракционная картина и симметрия кристалла

Всего имеется 122 различных набора правил погасания: «рентгеновские», или ***дифракционные*** группы. Однозначно определяются 59 простр. групп; еще 63 наборам погасаний отвечают по две, три или четыре пространственные группы.



$$I(h\,k\,l) \approx I(\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l})$$

закон Фриделя

Дифракционная картина ≈ центросимметрична (з-н Фриделя):11 ***классов Лауэ***: $\bar{1}$, 2/m, mmm, $\bar{3}$, $\bar{3}$m, 4/m, 4/mmm, 6/m, 6/mmm, m $\bar{3}$, m $\bar{3}$m

Нарушение закона Фриделя из-за **аномального рассеяния** на тяжелых атомах (~ от 3d-элементов) позволяют экспериментально определить **абсолютную конфигурацию** хиральных кристаллических структур

Информация в символе пространственной группы

$$\boldsymbol{P\,bca} \longrightarrow \mathbf{mmm}$$

примитивная решетка

кристаллографический класс **mmm**
орторомбическая сингония

кратность общего положения:
порядок точечной группы $\times$ кратность центрирования
$8 \times 1 = 8$

$\boldsymbol{I4_1/amd} \longrightarrow$ объемноцентрированная решетка (**$\times$2**)

кристаллографический класс **4/mmm**

тетрагональная сингония

кратность общего положения $16 \times 2 = 32$

International Tables for X-ray Crystallography
Volume A

Обозначение и действие элементов симметрии.
Графики 230 пространственных групп и их системы эквивалентных позиций (ПСТ).
Погасания рефлексов, вызванные симметрией.
И многое другое.

International Tables for X-ray Crystallography Volume A

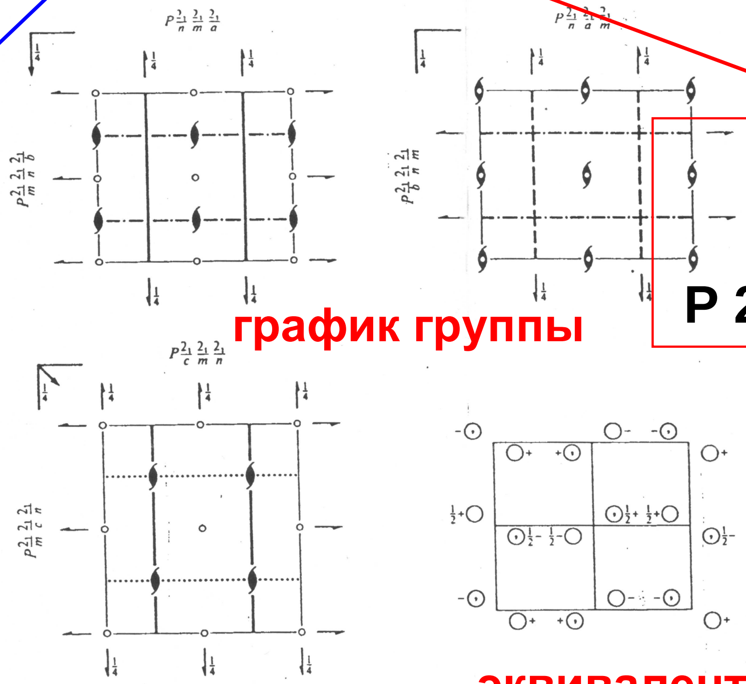
краткий международный символ **Pnma**

символ группы по Шёнфлису: $\mathbf{D_{2h}^{16}}$

Pnma D_{2h}^{16} *mmm* Orthorhombic

No. 62 $P\ 2_1/n\ 2_1/m\ 2_1/a$ класс сингония

Patterson symmetry *Pmmm*



полный символ **$P\ 2_1/n\ 2_1/m\ 2_1/a$**

график группы

эквивалентные позиции

Origin at $\bar{1}$ on 12_11

Asymmetric unit $0 \le x \le \frac{1}{2};\quad 0 \le y \le \frac{1}{4};\quad 0 \le z \le 1$

Symmetry operations

(1) 1	(2) $2(0,0,\frac{1}{2})\quad \frac{1}{4},0,z$	(3) $2(0,\frac{1}{2},0)\quad 0,y,0$	(4) $2(\frac{1}{2},0,0)\quad x,\frac{1}{4},\frac{1}{4}$
(5) $\bar{1}\quad 0,0,0$	(6) $a\quad x,y,\frac{1}{4}$	(7) $m\quad x,\frac{1}{4},z$	(8) $n(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})\quad \frac{1}{4},y,z$

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (3); (5)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry			Coordinates				Reflection conditions
							General:
8	*d*	1	(1) x,y,z (5) $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$	(2) $\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{y},z+\frac{1}{2}$ (6) $x+\frac{1}{2},y,\bar{z}+\frac{1}{2}$	(3) $\bar{x},y+\frac{1}{2},\bar{z}$ (7) $x,\bar{y}+\frac{1}{2},z$	(4) $x+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},\bar{z}+\frac{1}{2}$ (8) $\bar{x}+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$	$0kl$: $k+l=2n$ $hk0$: $h=2n$ $h00$: $h=2n$ $0k0$: $k=2n$ $00l$: $l=2n$
							Special: as above, plus
4	*c*	$.m.$	$x,\frac{1}{4},z$	$\bar{x}+\frac{1}{2},\frac{3}{4},z+\frac{1}{2}$	$\bar{x},\frac{3}{4},\bar{z}$	$x+\frac{1}{2},\frac{1}{4},\bar{z}+\frac{1}{2}$	no extra conditions
4	*b*	$\bar{1}$	$0,0,\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},0,0$	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$	hkl : $h+l,k=2n$
4	*a*	$\bar{1}$	$0,0,0$	$\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$	$0,\frac{1}{2},0$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	hkl : $h+l,k=2n$

погасания рефлексов

Symmetry of special projections

Along [001] $p2gm$ Along [100] $c2mm$ Along [010] $p2gg$

Кристаллографический класс и свойства

Полярные классы (напр., сегнетоэлектрики)
1, 2, 3, 4, 6, m, mm2, 3m, 4mm, 6mm

«Хиральные» классы (оптические изомеры)
1, 2, 3, 4, 6, 222, 32, 422, 622, 23, 432

«Ферромагнитные» классы:
1, 2, 3, 4, 6, 1, m, 3, 4, 6, 2/m, 4/m, 6/m и др.

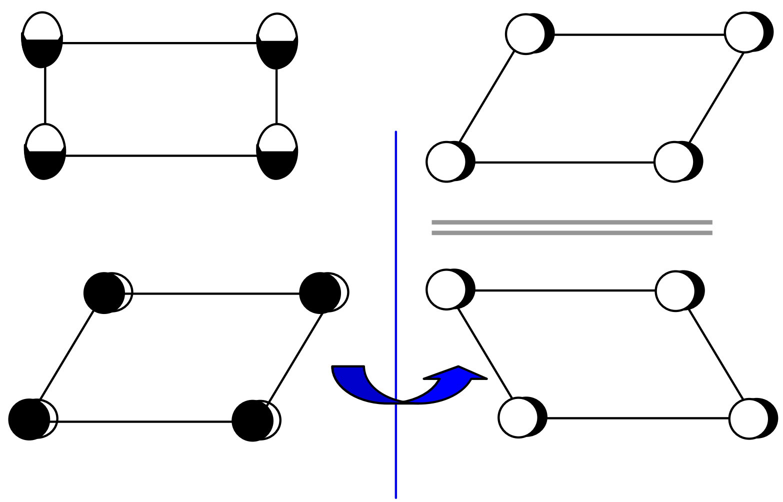
(группы антисимметрии, выше 3D)

Общая связь симметрии со свойствами
Ю.И.Сиротин, М.П.Шаскольская,
Основы кристаллофизики, М., Наука, 1975

Особенность кристаллов:

возможны хиральные структуры из ахиральных молекул

пример: группа P2, молекула AB на оси 2 (Z=1)



хиральная кристаллическая структура
из двухатомных молекул AB