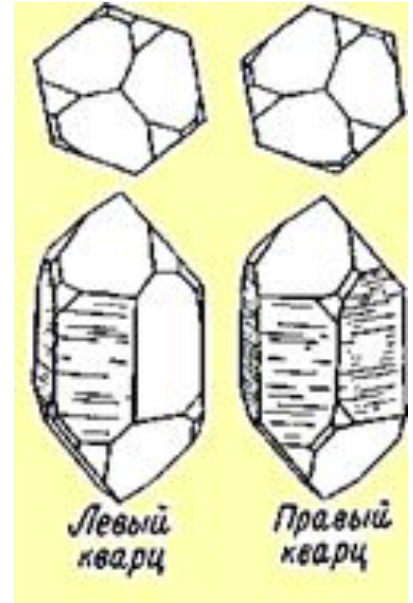
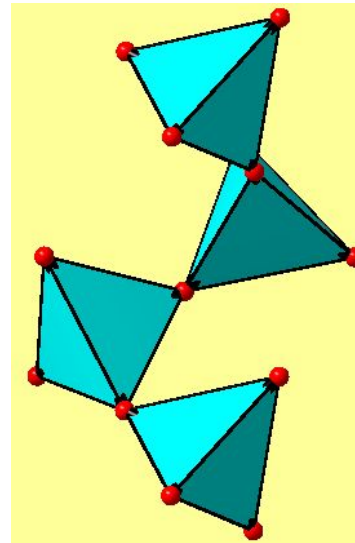


Элементы симметрии кристаллических структур

Помимо точечных элементов симметрии и решёток, возможны комбинированные элементы симметрии, сочетающие повороты или отражения с переносами. **Винтовые оси N_M** сочетают поворот на $360^\circ/N$ с переносом вдоль оси на M/N долю трансляции

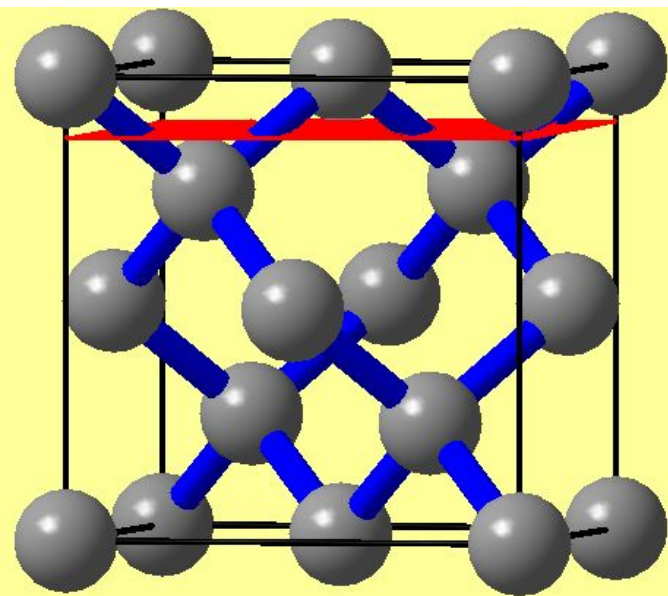
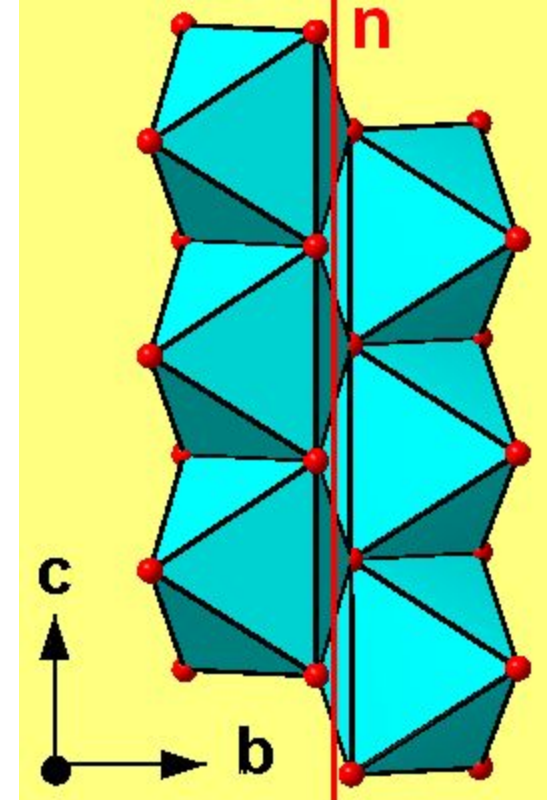
Ахиральные (оптически неактивные) Энантиоморфные пары

2_1 3_1 3_2
 4_2 4_1 4_3
 6_3 6_1 6_5
 6_2 6_4



По большинству физических свойств винтовые оси не отличаются от поворотных, и в точечных группах заменяются на поворотные того же порядка. Однозначно они выявляются только по систематическим погасаниям на дифракционных картинах. Если, например, винтовая ось Z , то отражения $00l$ возможны лишь при l , кратных N/M [или $N/(N-M)$]. Кроме того, энантиоморфные пары отличаются направлением вращения плоскости поляризации света, иногда различаются по огранке кристаллов.

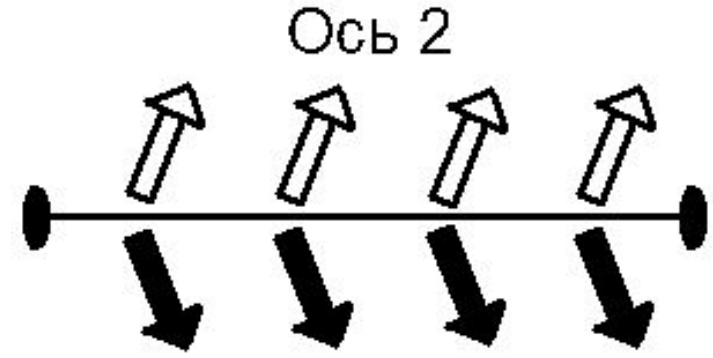
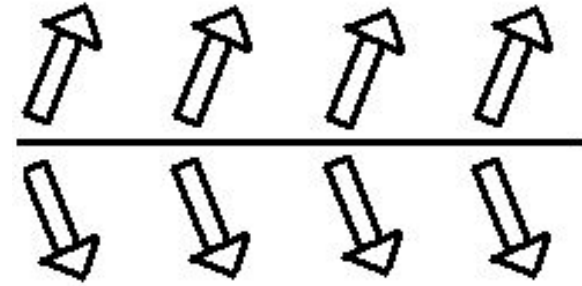
Плоскости скользящего отражения сочетают отражение с переносом на полтрансляции. Плоскости с переносом вдоль осей x , y и z обозначаются соответственно **a**, **b** и **c**. Плоскости с переносом на полдиагонали грани обозначаются **n**. В гранецентрированной решётке ещё возможна плоскость с переносом на четверть диагонали грани, а в объёмноцентрированной – с переносом на четверть объёмной диагонали. Они обозначаются **d** от слова diamond – алмаз, где есть такие плоскости. На рис. справа – след координатной плоскости **n** в структуре рутила TiO_2 показан красным.



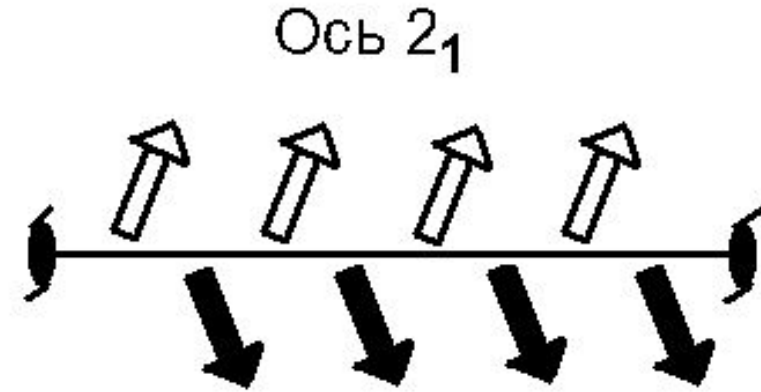
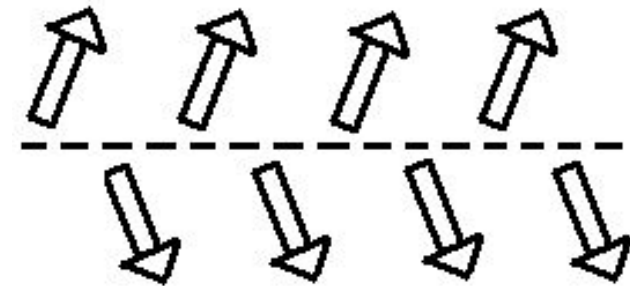
На рис. слева красным показана одна из координатных плоскостей **d** в структуре алмаза. Плоскости скользящего отражения также выявляются по систематическом отсутствии рентгеновских отражений частных типов с нечётными (или не кратными 4) индексами или суммами индексов. Например, отражения $hk0$, $h0l$, $0kl$ у алмаза возможны, только если сумма двух индексов кратна 4 (и оба при этом чётные): 220 , 202 , $400\dots$, но не 200 , 420 .

В средней категории координатная плоскость σ требует чётного l в отражениях $h0l$, а диагональная плоскость σ – чётного l в отражениях hhl , включая $h=0$.

Зеркальная плоскость



Плоскость скользящего отражения



Во всех этих случаях поляризации в вертикальном направлении нет, но есть небольшая горизонтальная составляющая вектора поляризации. По большинству макроскопических свойств неразличимы плоскости зеркального и скользящего отражения, поворотные и винтовые оси.

Пространственные группы симметрии



230 пространственных групп симметрии выведены независимо в 1891 г. Е.С. Фёдоровым (1853-1919) и А.М. Шёнфлисом (1853-1928). Они объединяют все элементы симметрии кристалла. Это группы симметрии кристаллических структур. Их международные символы (символы Германна-Могена) построены



по той же схеме, что и символы точечных групп, только спереди добавлен символ решётки Бравэ, плоскости могут быть не только зеркальными, но и скользящими, а оси – не только поворотными, инверсионными, но и винтовыми. Параллельно используются и символы Шёнфлиса. А какие лучше? Для точечных групп молекул лучше символы Шёнфлиса – они допускают оси любых порядков и однозначны. Например, международные символы точечной группы $mm2$, $m2m$, $2mm$ обозначаются одним и тем же шёнфлисовским символом C_{2v} . Но по той же причине они неудобны для кристаллов. Если известны три параметра ромбической решётки и группа C_{2v} , то остаётся неизвестным, какая из трёх осей полярна. А по символу $mm2$ это сразу видно. Разные пространственные группы, имеющие одну и ту же точечную, по Шёнфлису различаются верхним индексом, и без справочника неясно, какие там элементы симметрии.

Разные пространственные группы, имеющие одну и ту же точечную, по Шёнфлису различаются верхним индексом, и без справочника неясно, какие там элементы симметрии. А по международному символу это сразу видно:

$$C_{2v}^1 = Pmm2 = Pm2m = P2mm,$$

x y z y x z x z y y z x z x y z y x

$$C_{2v}^{14} = Amm2 = Bmm2 = Am2m = Cm2m = B2mm = C2mm$$

Как видим, в ромбической сингонии возможно шесть вариантов ориентации трёх неэквивалентных единичных направлений и, соответственно, до шести вариантов символа одной и той же группы симметрии в разных установках, а по Шёнфлису они неразличимы. В каждом случае один из вариантов считается стандартным, но широко применяются и другие, поэтому нужно уметь переходить от одной установки к другой, чтобы видеть, где реально разные случаи, а где разные варианты описания одной и той же структуры. Подобные неоднозначности возможны и в других сингониях. Стандартом в этой области служат многотомные International Tables for Crystallography, издание Международного союза кристаллографов (www.iucr.org), где каждой из 230 групп присвоен определённый номер, независимо от ориентации осей, как и в символе Шёнфлиса. Учимся преобразовывать символы пр. гр.

x y z y x z x z y y z x z x y z y x

$$C_{2v}^2 = Pmc2_1 = Pcm2_1 = Pm2_1b = Pb2_1m = P2_1ma = P2_1am$$

Правильные системы точек (Wyckoff positions)

Правильная система точек (пст) – это совокупность точек, преобразуемых друг в друга операциями симметрии пространственной группы. В частности, это могут быть позиции центров атомов. Достаточно рассмотреть точки одной элементарной ячейки, а координаты всех остальных точек данной системы получаются путём прибавления целых чисел к координатам точек данной ячейки. **Кратность пст** – число точек в ячейке. Различают **частные пст** – находящиеся на элементах симметрии, ими не размножаемые и потому имеющие малую кратность, и **общие положения хуз**. В каждой пространственной группе пст обозначаются латинскими буквами по алфавиту в порядке возрастания кратности. **Примеры.**

В пространственной группе **P1**, где по сути нет никаких элементов симметрии, есть только одна общая позиция хуз кратностью 1. В ячейке может быть любое число атомов, все они относятся к пст одного типа, но с разными значениями хуз. В группе **P-1** центры инверсии – это частные положения с кратностью 1, их в ячейке восемь: 1a 0,0,0; 1b 0,0,1/2; 1c 0,1/2,0; 1d 1/2,0,0; 1e 1/2,1/2,0; 1f 1/2,0,1/2; 1g 0,1/2,1/2; 1h 1/2,1/2,1/2. Общее положение 2i включает две точки х,у,z и -х,-у,-z. Более сложный пример далее. Разумеется, это не для заучивания, есть International Tables, где всё это перечислено для всех 230 пространственных групп. У нас на компьютерах установлена справочная система “Space Group Tables”.

Какова максимально возможная кратность пст и в каких группах она может появиться? (подсказка: есть связь с порядком точечной группы и с числом граней простой формы общего типа).

(0, 0, 0)+ **Перепишите развёрнутый символ пр.гр. в сжатой форме!**

Site: <i>l</i>		Symmetry: C_1	Multiplicity: 24
1.	(x, y, z)	2.	(-x, -y, 1/2+z)
3.	(-y, x-y, z)	4.	(-x+y, -x, z)
5.	(x-y, x, 1/2+z)	6.	(y, -x+y, 1/2+z)
7.	(x-y, -y, -z)	8.	(-x, -x+y, -z)
9.	(y, x, -z)	10.	(-y, -x, 1/2-z)
11.	(x, x-y, 1/2-z)	12.	(-x+y, y, 1/2-z)
13.	(-x, -y, -z)	14.	(x, y, 1/2-z)
15.	(y, -x+y, -z)	16.	(x-y, x, -z)
17.	(-x+y, -x, 1/2-z)	18.	(-y, x-y, 1/2-z)
19.	(-x+y, y, z)	20.	(x, x-y, z)
21.	(-y, -x, z)	22.	(y, x, 1/2+z)
23.	(-x, -x+y, 1/2+z)	24.	(x-y, -y, 1/2+z)

Site: <i>k</i>		Symmetry: C_6	Multiplicity: 12
1.	(1/2+x, 2x, z)	2.	(1/2-x, -2x, 1/2+z)
3.	(-2x, 1/2-x, z)	4.	(1/2+x, 1/2-x, z)
5.	(1/2-x, 1/2+x, 1/2+z)	6.	(2x, 1/2+x, 1/2+z)
7.	(1/2-x, -2x, -z)	8.	(1/2-x, 1/2+x, -z)
9.	(2x, 1/2+x, -z)	10.	(-2x, 1/2-x, 1/2-z)
11.	(1/2+x, 1/2-x, 1/2-z)	12.	(1/2+x, 2x, 1/2-z)

Site: <i>j</i>		Symmetry: C_6	Multiplicity: 12
1.	(x, y, 3/4)	2.	(-x, -y, 1/4)
3.	(-y, x-y, 3/4)	4.	(-x+y, -x, 3/4)
5.	(x-y, x, 1/4)	6.	(y, -x+y, 1/4)
7.	(x-y, -y, 1/4)	8.	(-x, -x+y, 1/4)
9.	(y, x, 1/4)	10.	(-y, -x, 3/4)
11.	(x, x-y, 3/4)	12.	(-x+y, y, 3/4)

		Site: <i>i</i>	Symmetry: C_{2v}	Multiplicity: 12	
1.	($x, 0, 0)$	2.	($-x, 0, 1/2)$
3.	($0, x, 0)$	4.	($-x, -x, 0)$
5.	($x, x, 1/2)$	6.	($0, -x, 1/2)$
7.	($-x, 0, 0)$	8.	($x, 0, 1/2)$
9.	($0, -x, 0)$	10.	($x, x, 0)$
11.	($-x, -x, 1/2)$	12.	($0, x, 1/2)$
		Site: <i>h</i>	Symmetry: C_{2v}	Multiplicity: 6	
1.	($-x, x, 1/4)$	2.	($x, -x, 3/4)$
3.	($-x, -2x, 1/4)$	4.	($2x, x, 1/4)$
5.	($-2x, -x, 3/4)$	6.	($x, 2x, 3/4)$
		Site: <i>g</i>	Symmetry: C_{2h}	Multiplicity: 6	
1.	($0, 1/2, 0)$	2.	($0, 1/2, 1/2)$
3.	($1/2, 1/2, 0)$	4.	($1/2, 0, 0)$
5.	($1/2, 0, 1/2)$	6.	($1/2, 1/2, 1/2)$
		Site: <i>f</i>	Symmetry: C_{3v}	Multiplicity: 4	
1.	($2/3, 1/3, z)$	2.	($1/3, 2/3, 1/2+z)$
3.	($1/3, 2/3, -z)$	4.	($2/3, 1/3, 1/2-z)$
		Site: <i>e</i>	Symmetry: C_{3v}	Multiplicity: 4	
1.	($0, 0, z)$	2.	($0, 0, 1/2+z)$
3.	($0, 0, -z)$	4.	($0, 0, 1/2-z)$
		Site: <i>d</i>	Symmetry: D_{3h}	Multiplicity: 2	
1.	($2/3, 1/3, 1/4)$	2.	($1/3, 2/3, 3/4)$
		Site: <i>c</i>	Symmetry: D_{3h}	Multiplicity: 2	
1.	($1/3, 2/3, 1/4)$	2.	($2/3, 1/3, 3/4)$
		Site: <i>b</i>	Symmetry: D_{3h}	Multiplicity: 2	
1.	($0, 0, 1/4)$	2.	($0, 0, 3/4)$
		Site: <i>a</i>	Symmetry: D_{3d}	Multiplicity: 2	
1.	($0, 0, 0)$	2.	($0, 0, 1/2)$

При описании структуры нет нужды перечислять позиции всех атомов. Достаточно указать пространственную группу и координаты одного атома из каждой пст, а остальные получаются автоматически. Ниже – пример описания структуры в **Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)**. Простейшую формулу и число формул в ячейке определите сами по кратностям позиций.



```
CELL a=8.327<0> b=8.327<0> c=8.327<0> p=90.0 c=90.0 ч=90.0
      U=577.3 Z=8
SGR F d -3 m Z (227) - cubic
CLAS m-3m (Hermann-Mauguin) - Oh (Schoenflies)
PRS cF56
ANX AB2X4
PARM Atom__No OxStat Wyck -----X----- -----Y----- -----Z----- -SOF-
      Zn 1 2.000 8a 1/8 1/8 1/8
      Cr 1 3.000 16d 1/2 1/2 1/2
      O 1 -2.000 32e 0.26157<7> 0.26157<7> 0.26157<7>
```

Чем отличаются структурные типы одной пространственной группы?

- Заселены разные пст;
 - Даже если заселены те же пст, конкретные значения координат могут сильно отличаться, что ведёт к разным КЧ
 - В некубических группах возможны разные формы элементарной ячейки (разные углы и/или сильно отличающиеся соотношения осей), что тоже ведёт к разным КЧ.
 - При геометрическом подобии возможны разные типы связи: CsCl и FeAl.
- Таким образом, число принципиально разных типов структур никак не ограничено числом пространственных групп (230). Их бесконечно много!

```

CELL a=4.584<0> b=4.584<0> c=2.953<0> p=90.0 c=90.0 c=90.0
      U=62.1 D=4.26 Z=2
SGR P 42/m n m (136) - tetragonal
CLAS 4/mmm (Hermann-Mauguin) - D4h (Schoenflies)
PRS tP6
ANX AX2
PARM Atom__No OxStat Wyck ----X-----Y-----Z-----SOF-
      Ti 1 4.000 2a 0. 0. 0.
      O 1 -2.000 4f 0.30493<7> 0.30493<7> 0.

```

```

CELL a=4.585 b=4.585 c=5.827 p=90.0 c=90.0 c=90.0
      U=122.5 Z=2
SGR P 42/m n m (136) - tetragonal
CLAS 4/mmm (Hermann-Mauguin) - D4h (Schoenflies)
PRS tP6
ANX AX2
PARM Atom__No OxStat Wyck ----X-----Y-----Z-----SOF-
      Kr 1 2.000 2a 0. 0. 0.
      F 1 -1.000 4f 0.2909<32> 0.2909<32> 0.

```

Пространственная группа одна и та же, заселены одни и те же пст, и даже переменные координаты почти одинаковые: 0,30 и 0,29. Но разные с/а!

В результате такие расстояния (Å):

Ti-O

1.985×2

1.945×4

6 – 3

**Трёхмерная
связность**

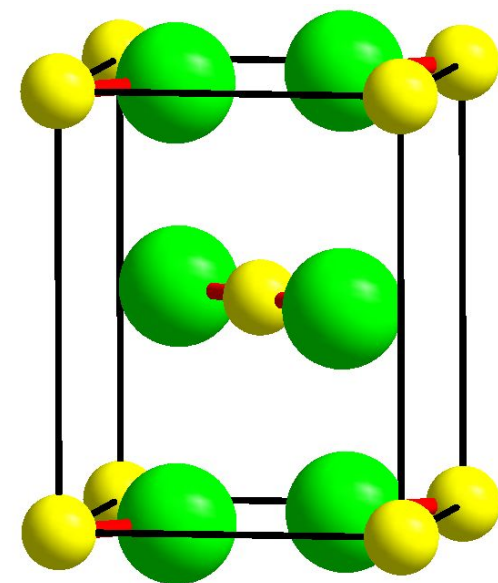
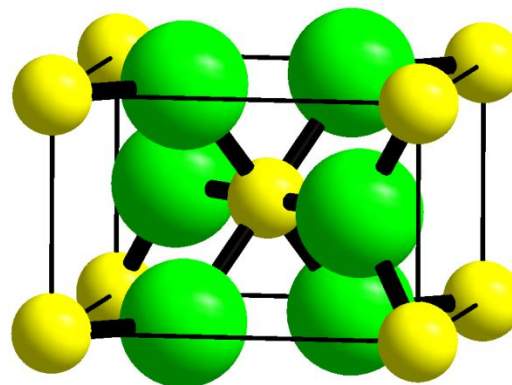
Kr-F

1.886×2

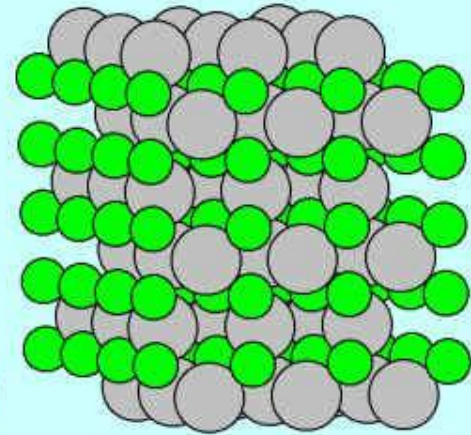
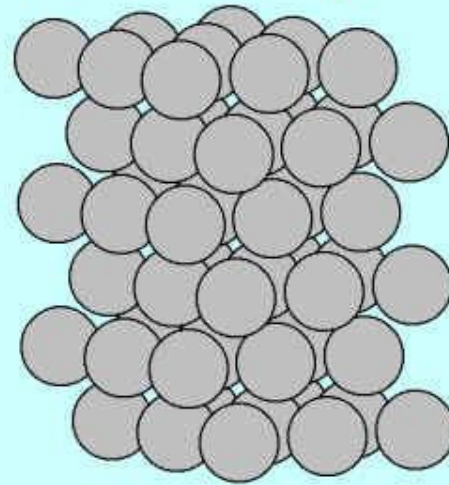
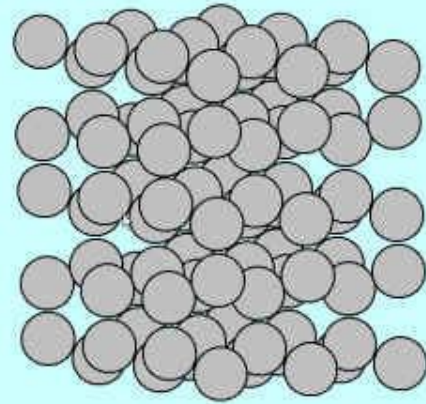
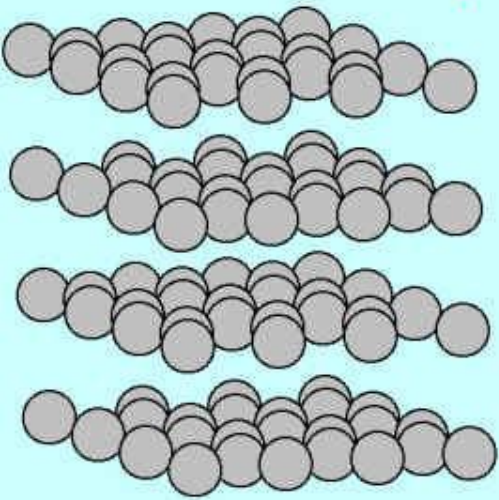
3.214×4

2-1

Молекулы



Некоторые структуры симметрии $R\bar{6}_3/mmc$

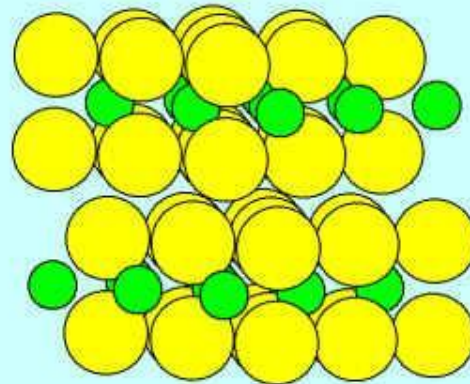
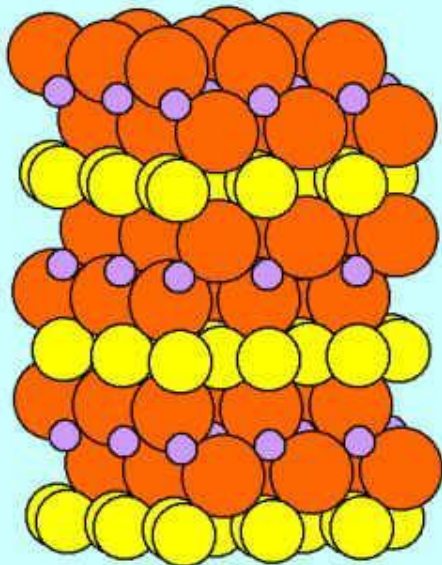


Графит, КЧ 3

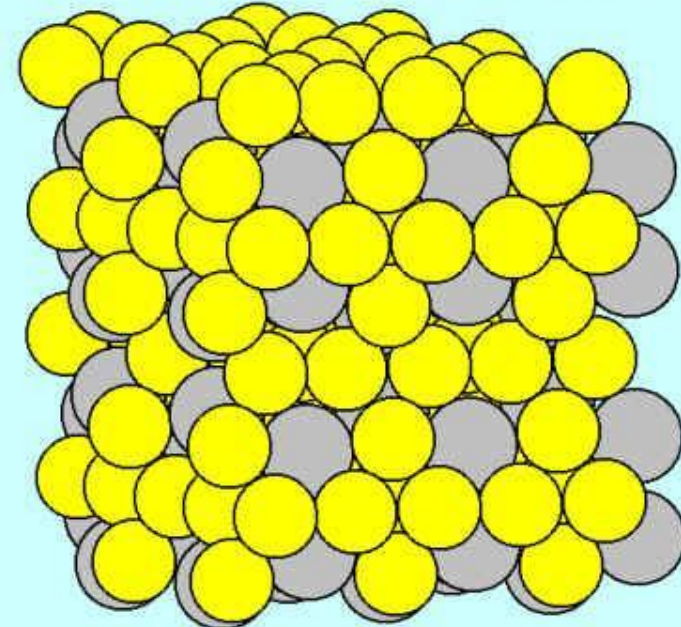
Лонсдейлит, КЧ 4

Mg, КЧ 12

NiAs, КЧ 6 и 6



MoS₂, КЧ 6 и 3



Na_{0.7}CoO₂, КЧ 6, 6 и 2+3

MgZn₂, КЧ 12+4 и 6+6