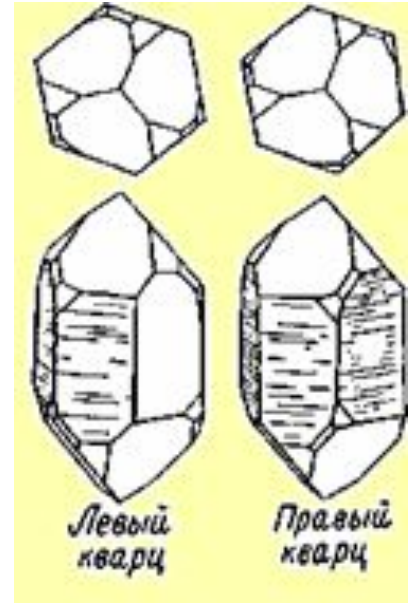
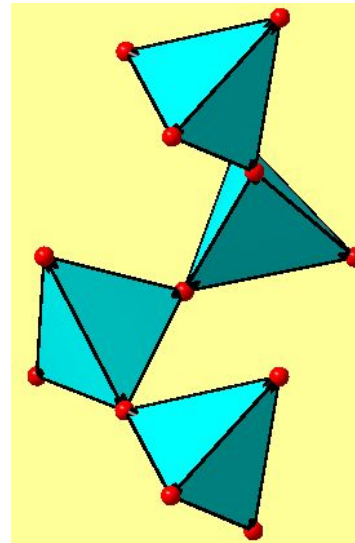


# Элементы симметрии кристаллических структур

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

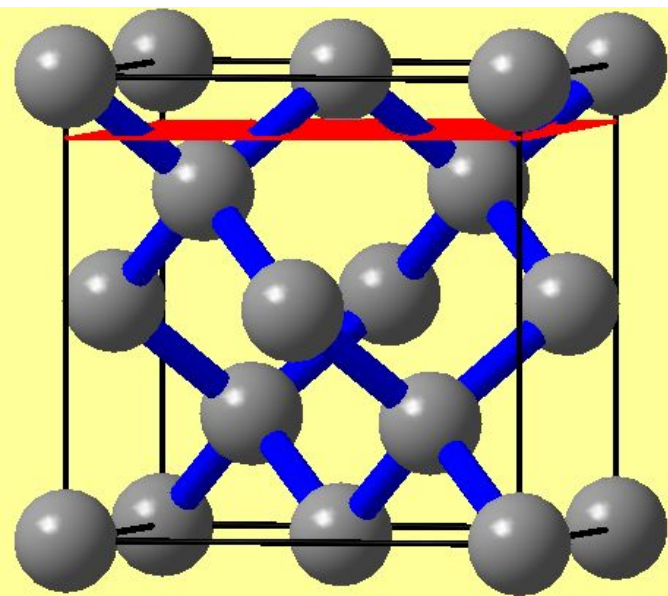
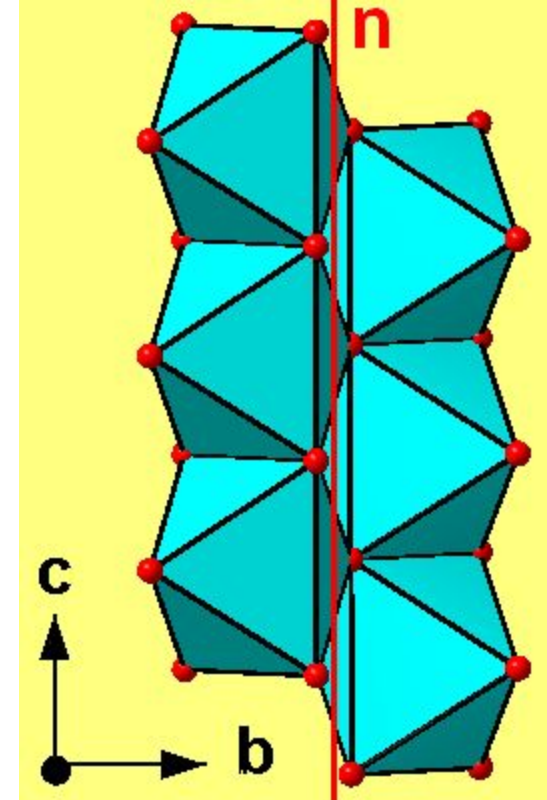
Ахиральные (оптически неактивные) Энантиоморфные пары

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



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.

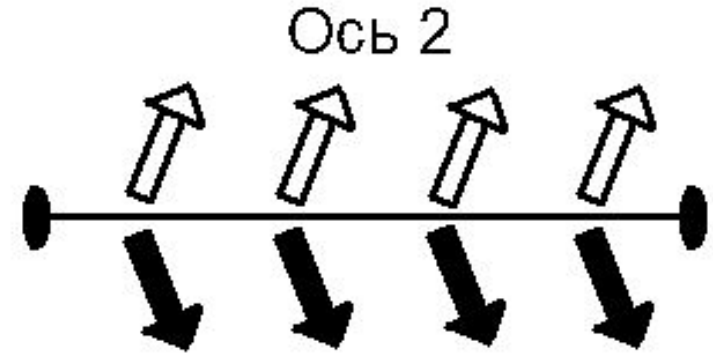
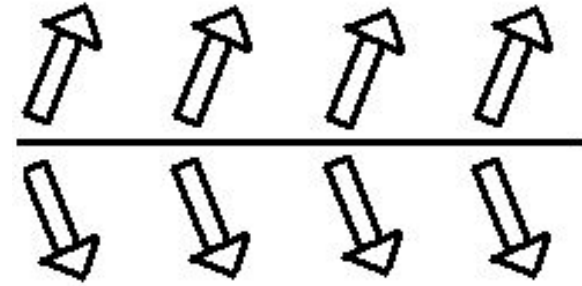
**Плоскости скользящего отражения** сочетают отражение с переносом на полтрансляции. Плоскости с переносом вдоль осей  $x$ ,  $y$  и  $z$  обозначаются соответственно **a**, **b** и **c**. Плоскости с переносом на полдиагонали грани обозначаются **n**. В гранецентрированной решётке ещё возможна плоскость 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  $\text{TiO}_2$  показан красным.



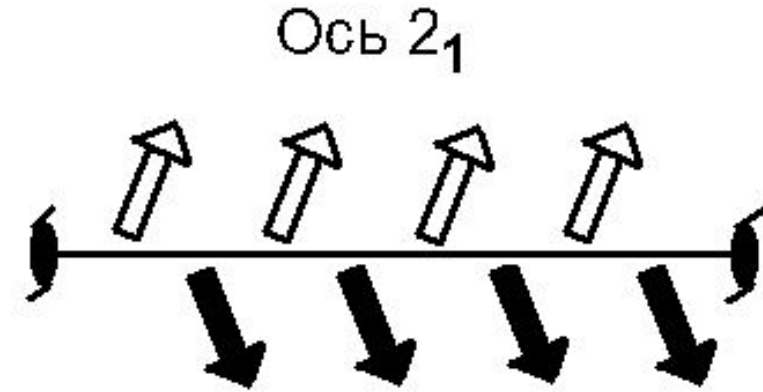
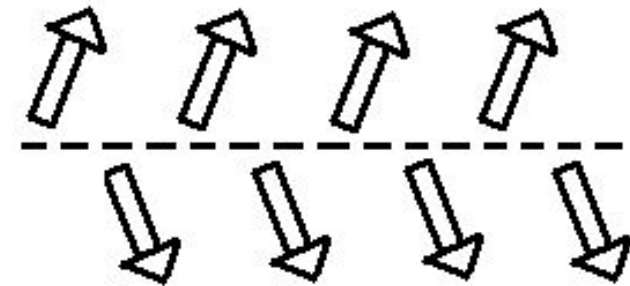
На рис. слева красным показана одна из координатных плоскостей **d** в структуре алмаза. Плоскости скользящего отражения также выявляются по систематическом отсутствии рентгеновских отражений частных типов с нечётными (или не кратными 4) индексами или суммами индексов. Например, отражения  $hk0$ ,  $h0l$ ,  $0kl$  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  $c$  требует чётного  $l$  в отражениях  $h0l$ , а диагональная плоскость  $c$  – 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  $m\bar{2}$ ,  $m2m$ ,  $2mm$  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  $m\bar{2}$  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](http://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: $l$		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: $k$		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: $j$		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**

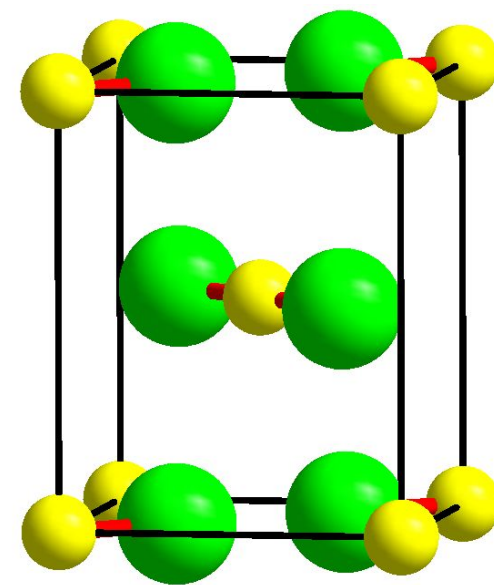
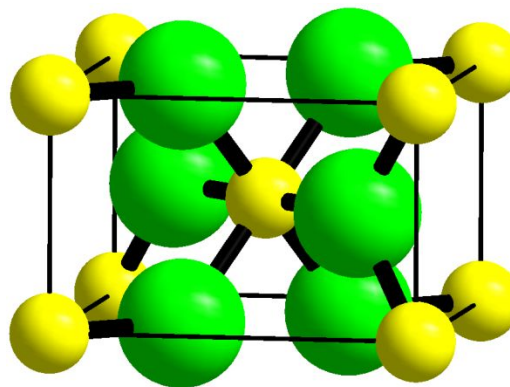
**Kr-F**

**1.886×2**

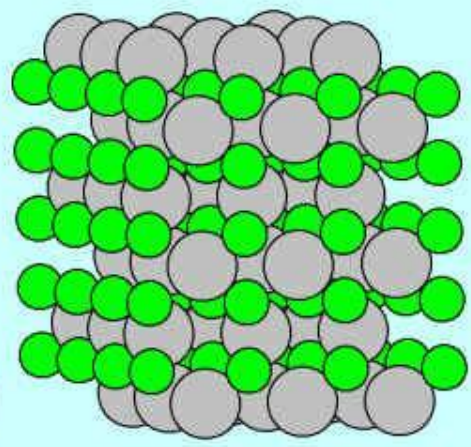
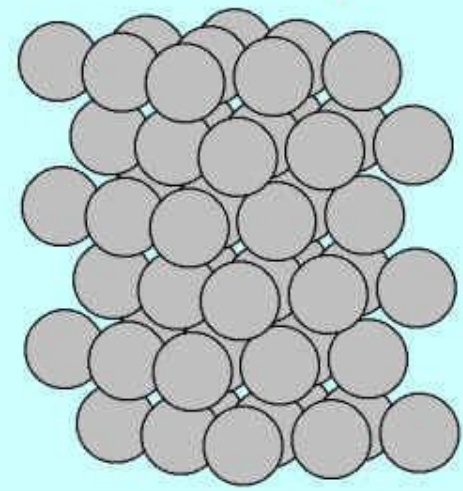
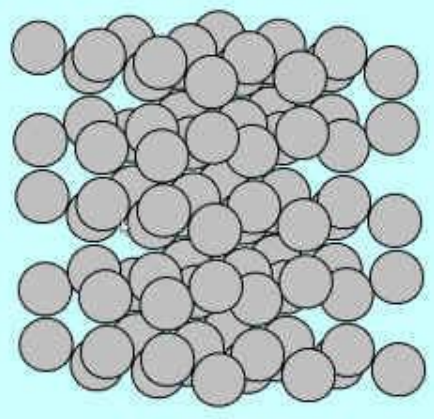
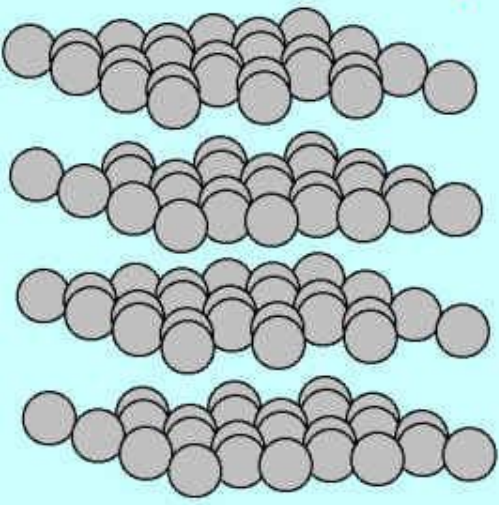
**3.214×4**

**2-1**

**Молекулы**



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

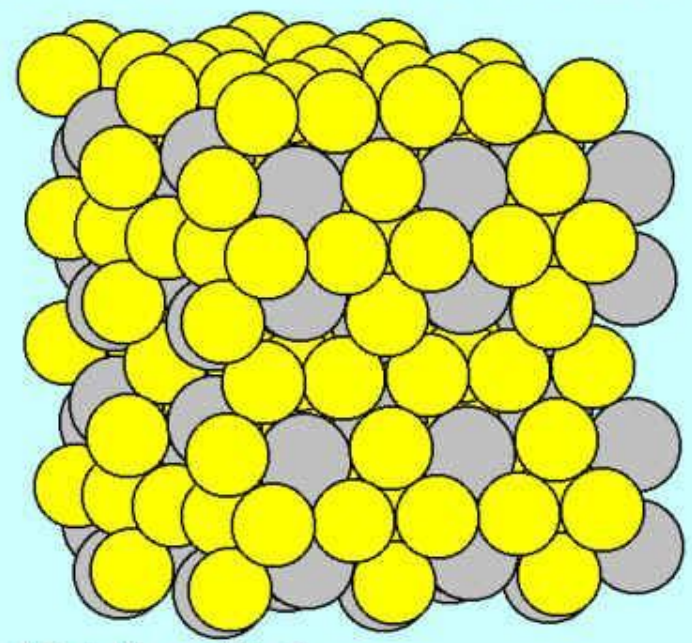
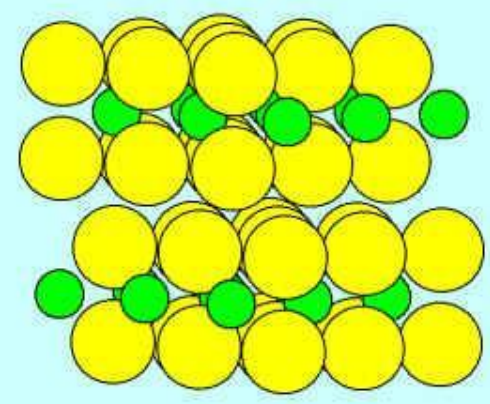
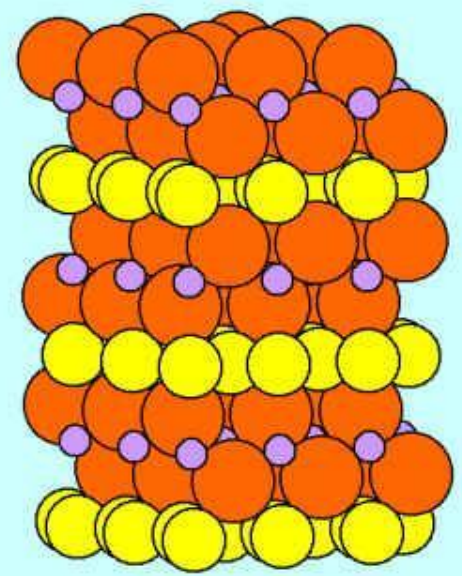


**Графит, КЧ 3**

**Лонсдейлит, КЧ 4**

**Mg, КЧ 12**

**NiAs, КЧ 6 и 6**



**MoS<sub>2</sub>, КЧ 6 и 3**

**Na<sub>0.7</sub>CoO<sub>2</sub>, КЧ 6, 6 и 2+3**

**MgZn<sub>2</sub>, КЧ 12+4 и 6+6**