

химфак МГУ, весна 2017

Кристаллохимия: строение
кристаллических веществ и материалов

лекция №4

**Открытые элементы симметрии и их
взаимодействие. Простейшие графики
пространственных групп**

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 – *кристаллический класс $G_{крист}$*

$$G_{пр} \supset T(n)$$

Пример: моноклинная сингония (3D)

P – примитивная решетка Браве

2/m – кристаллографическая точечная группа

P2/m – пространственная группа (группа Браве)



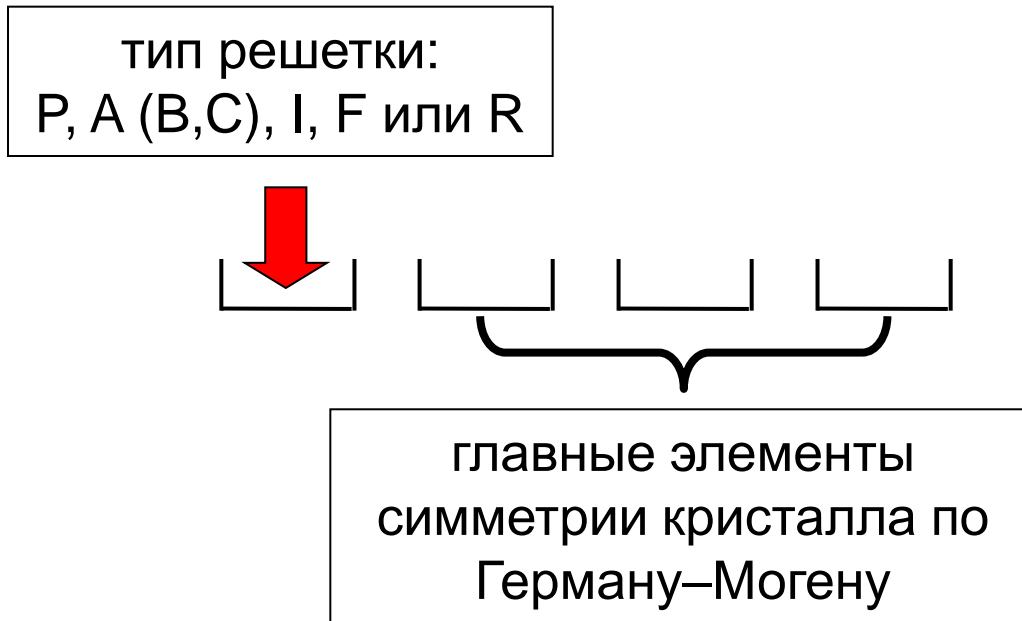
Евграф Степанович Федоров 1853-1919

1889 г: двухкружный (теодолитный) гониометр.

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

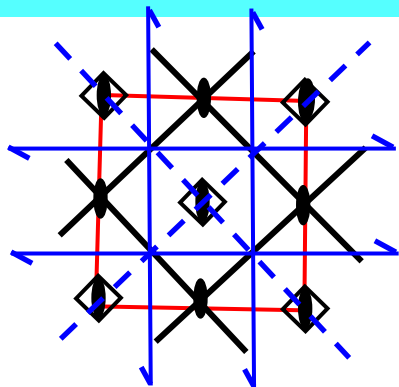
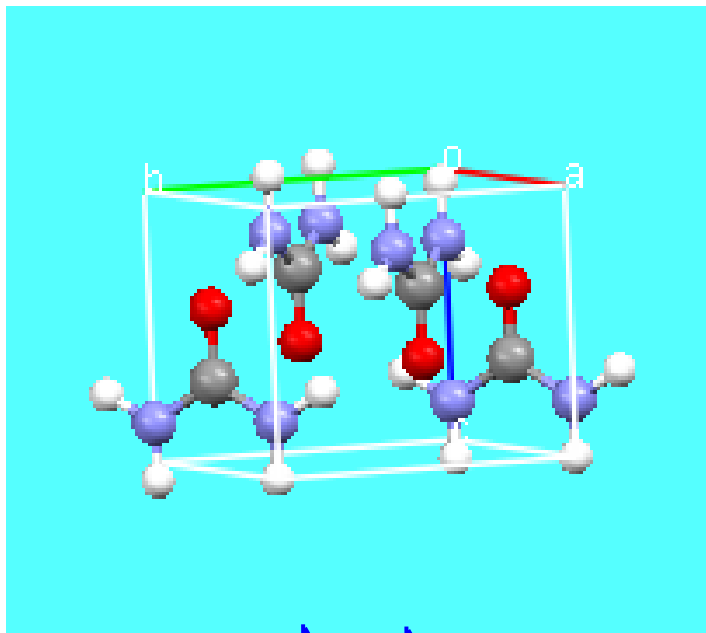
В отечественной научной литературе пространственные группы часто называют **федоровскими группами** (ф. гр.)

Международный символ пространственной группы: трансляции + другие элементы симметрии

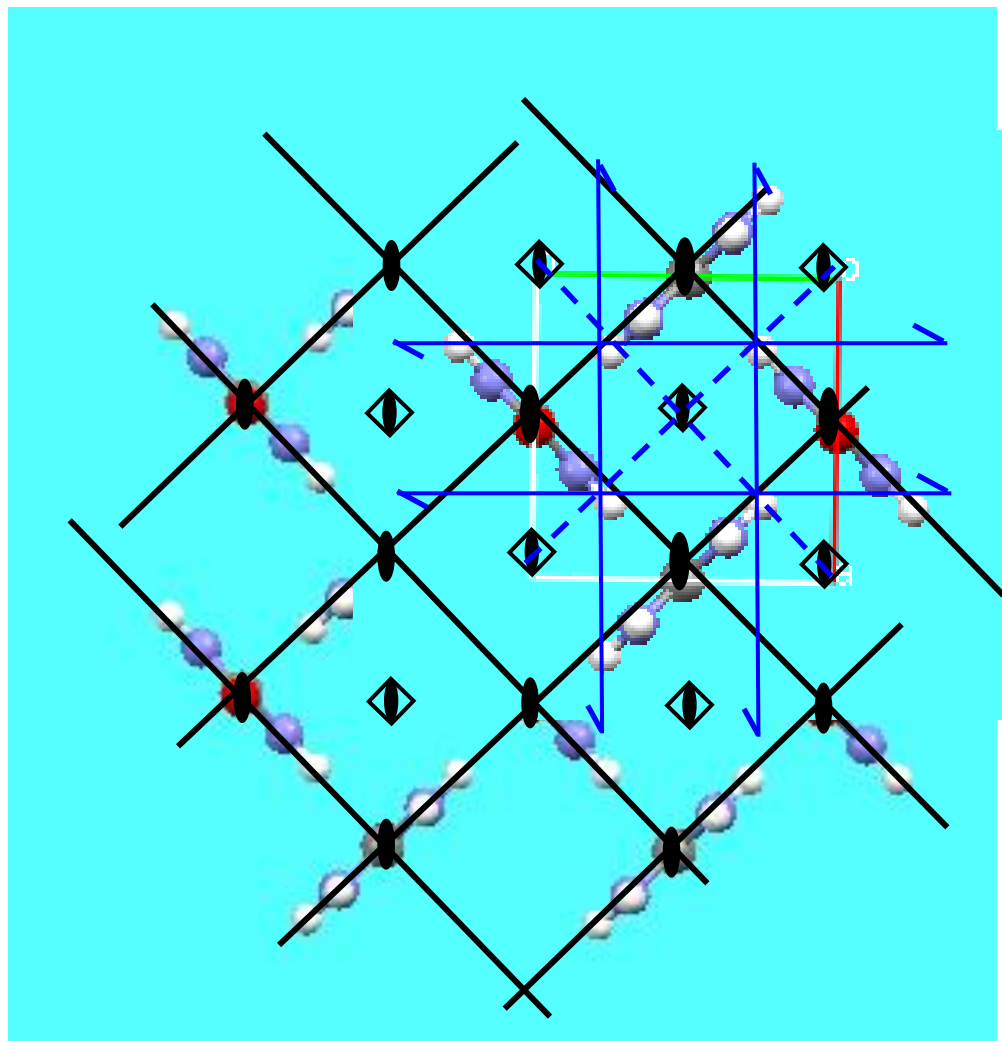


например: $P \ 1 \ 2 \ 1 = P2$
 $C \ 2/m \ 2/m \ 2/m = Cmmm$

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



Группа $P \bar{4} 2_1 m$



Что нам надо узнать о пространственных группах

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

Классификация всех 230 пространственных групп; из связь с 32 кристаллическими классами и 14 решетками Браве

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

Взаимодействие элементов симметрии, включая открытые, друг с другом.

Основные приемы построения графиков групп.

Составные части пространственных групп

1. трансляции решетки (**P** – координатные;
A, B, C, I, F, R – координатные + «наклонные»)
2. Закрытые кристаллографические элементы симметрии
(1), 2, 3, 4, 6, $\bar{1}$, m, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$;
3. открытые кристаллографические 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:

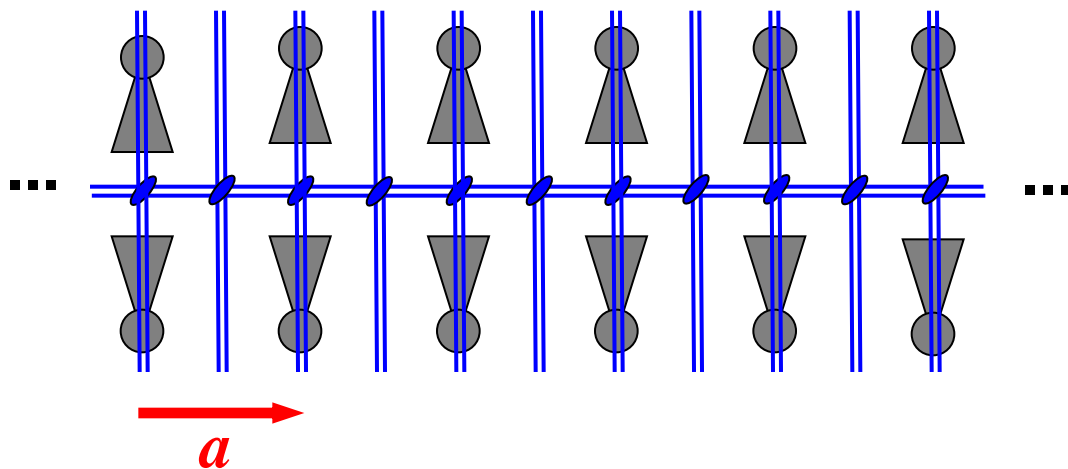
закрытая операция + перенос на $1/k$ трансляции

Открытые операции симметрии 3D-кристаллов

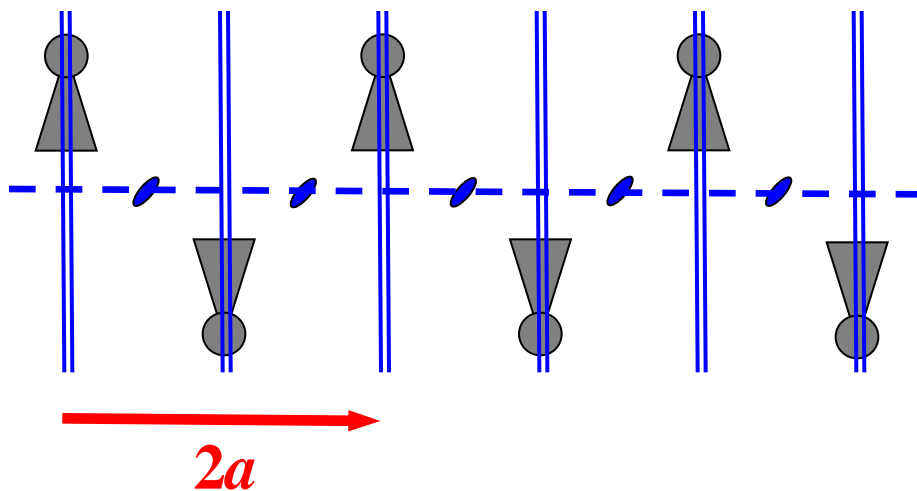
1. Параллельный перенос (translation)
2. Скользящее отражение (glide plane)
3. Винтовое движение (screw axis)

могут существовать только в бесконечных периодических фигурах

Пример: скользящее отражение в бордюрах



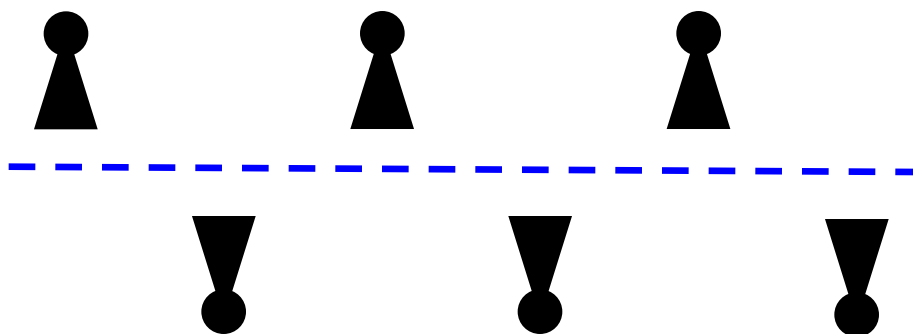
группа бордюра
 $G_1 = \{T[na] + mm2\}$



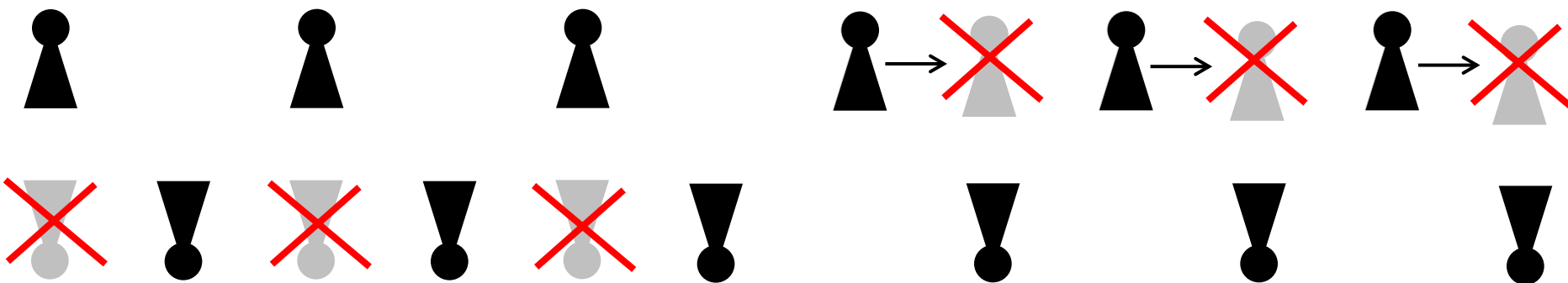
G_2 : «половина» всех элементов симметрии из группы G_1 ;
скольжение $g = \langle m + a \rangle$
вместо отражения m

$$G_2 \subset G_1$$

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

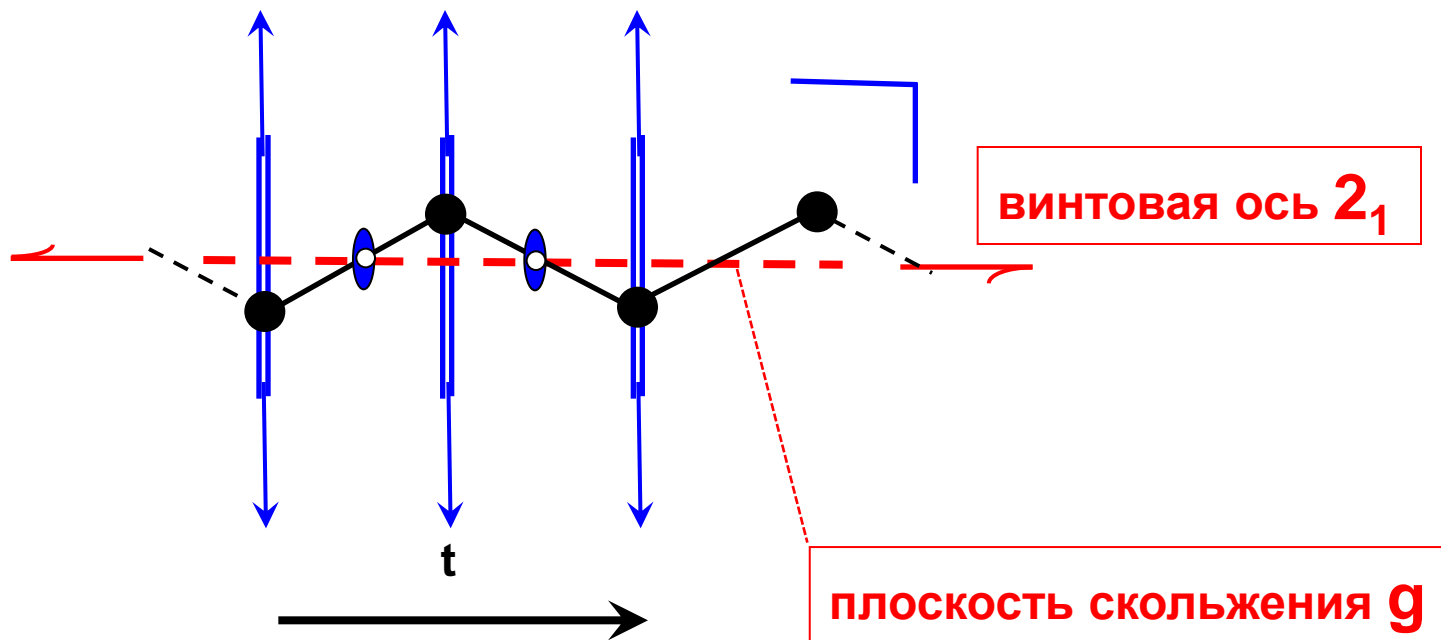
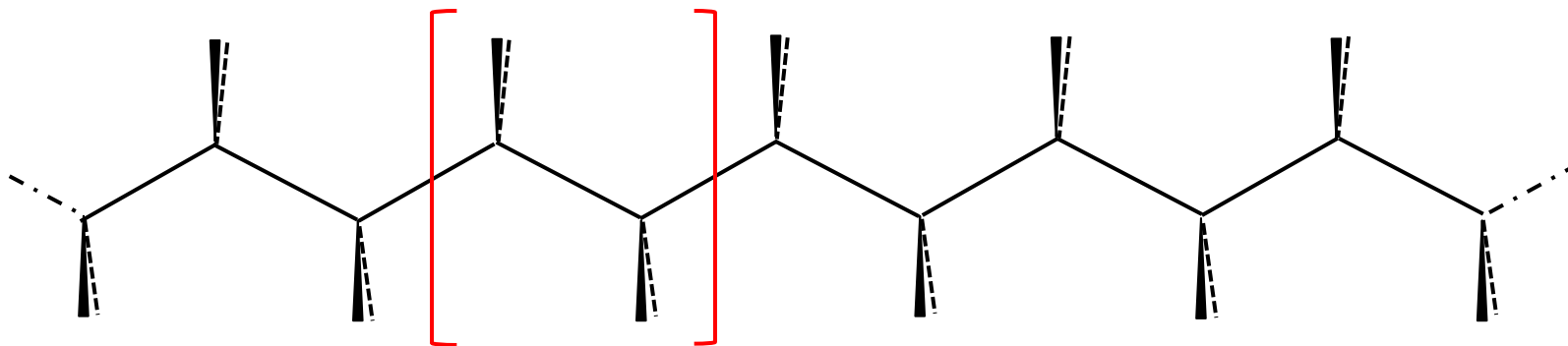


$2a$

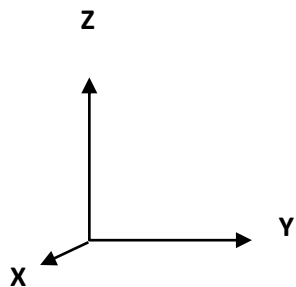


его компоненты по отдельности не присутствуют!

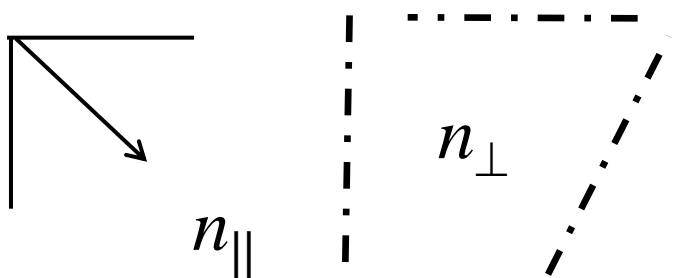
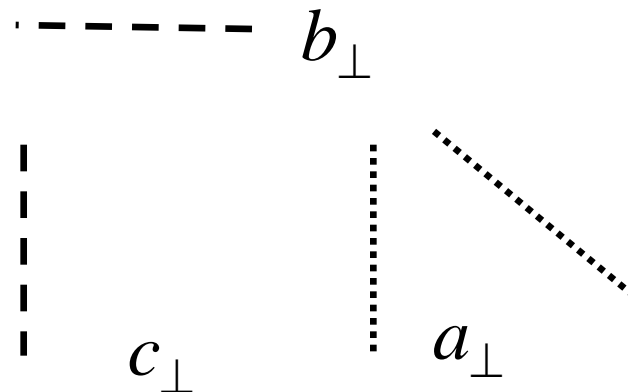
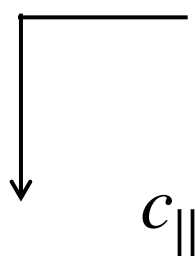
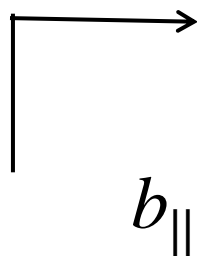
Макромолекула полиэтилена $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_\infty$



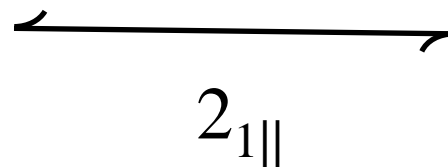
Открытые элементы симметрии порядка 2



$$R^2 = t$$



$$2_{1\perp}$$

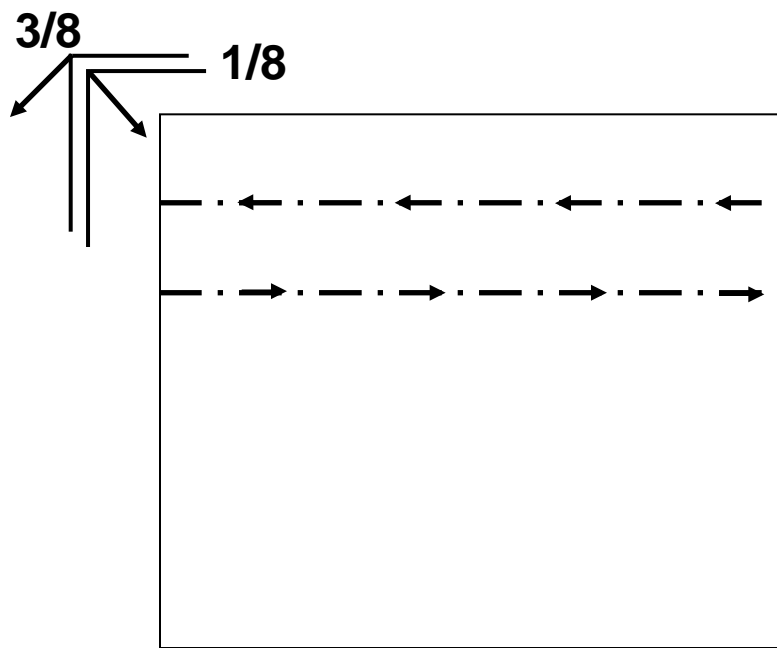


$$2_{\perp}$$



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 $1/4(\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c})$



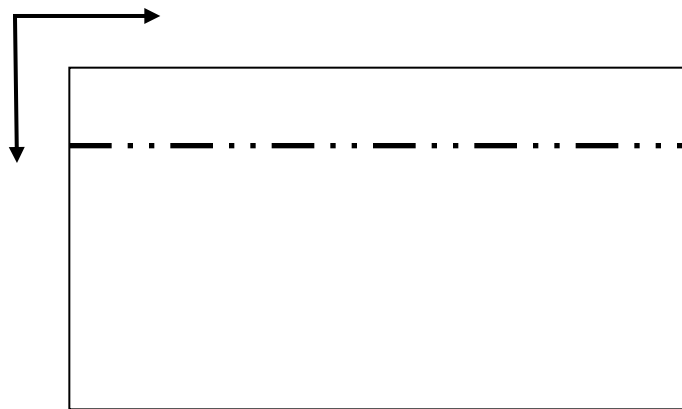
\updownarrow $1/4$ трансляции

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

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

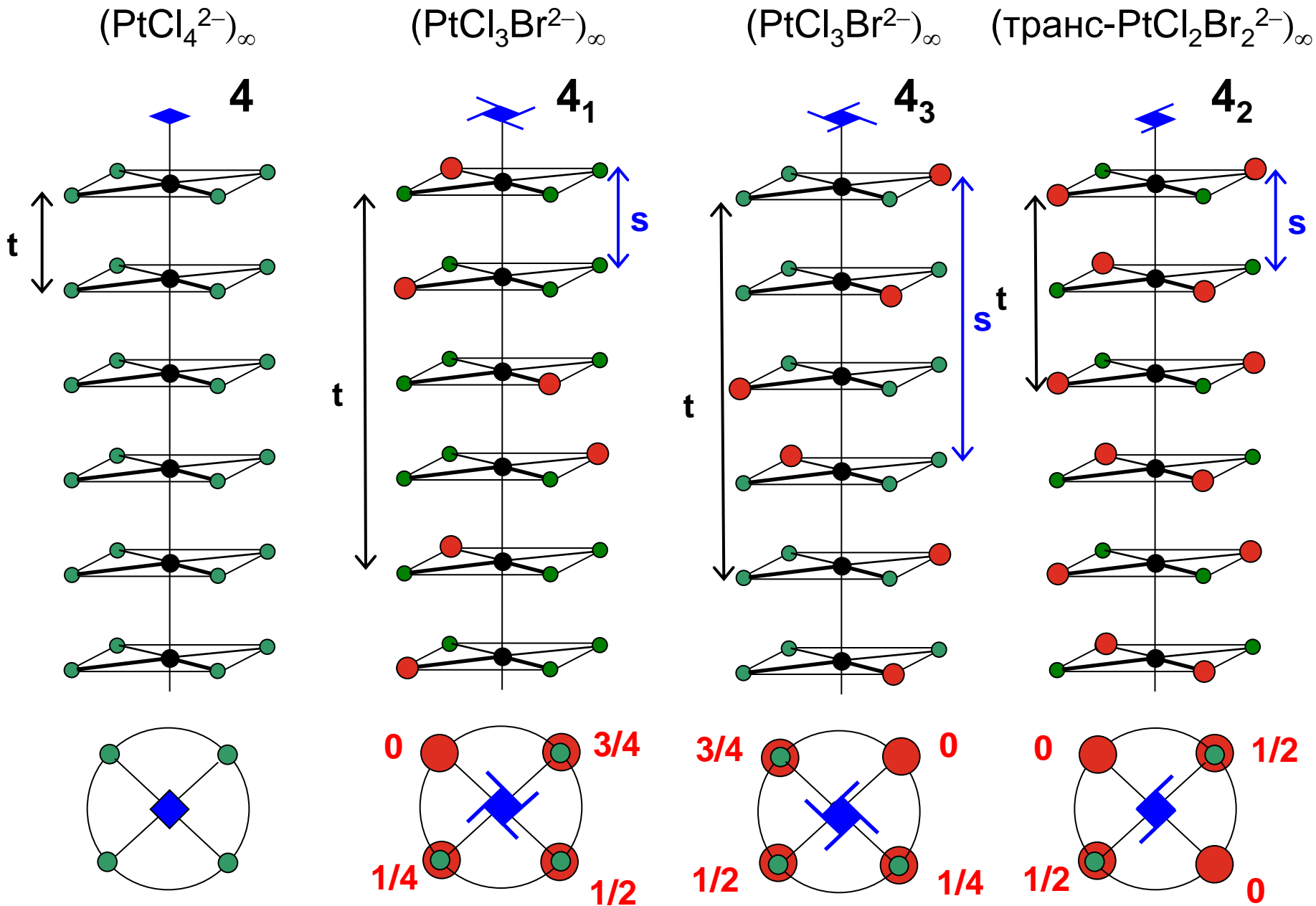
Плоскость **e** – сдвиг на $1/2$ трансляции по двум взаимно перпендикулярным направлениям: наложение плоскостей **a** и **b**, **a** и **c** или **b** и **c**

только в центрированных решетках

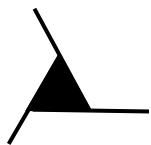


в кристаллах хлора, брома, иода, черного фосфора и др.,

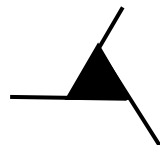
Винтовые оси 4-го порядка



Кристаллографические винтовые оси N_p

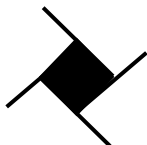
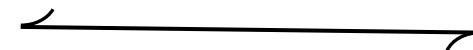


3_1

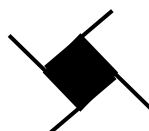


3_2

2_1



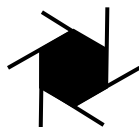
4_1



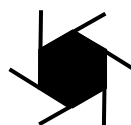
4_3



4_2



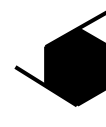
6_1



6_5



6_2



6_4



6_3

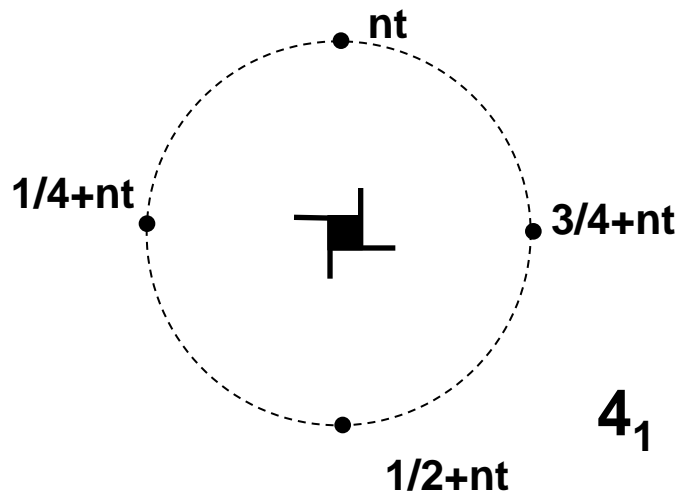
Винтовые оси N_p

поворот на $360^\circ/N$ + сдвиг на $p(t/N)$ ($p < N$)

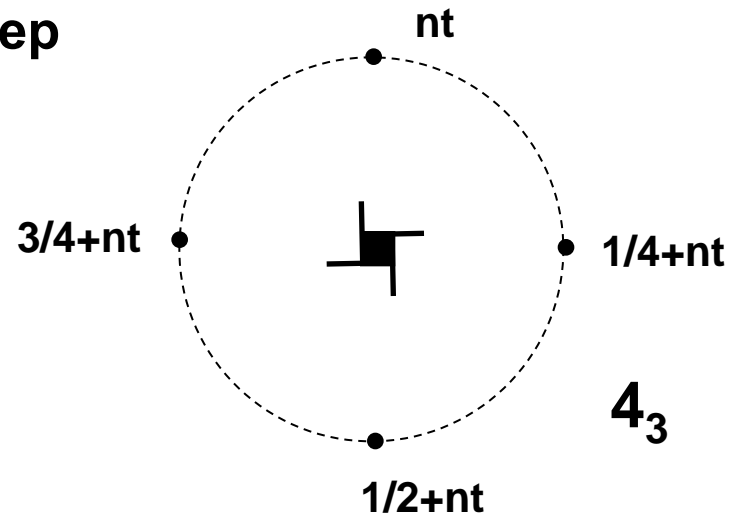
оси N_p и N_{N-p} энантиоморфны
(«левая» и «правая» формы одной «спирали»)

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



Закрытые элементы симметрии R порядка n :

$R^n = 1$ (тождественное преобразование)

Открытые элементы симметрии R в кристалле:

$R^n = t$ (трансляция **вдоль элемента симметрии**)

В общем случае для открытого элемента R

$R^n = pt$, где $p < n$ – целое число

Открытые элементы симметрии:

закрытая операция + сдвиг на $(p/n)t$

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

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

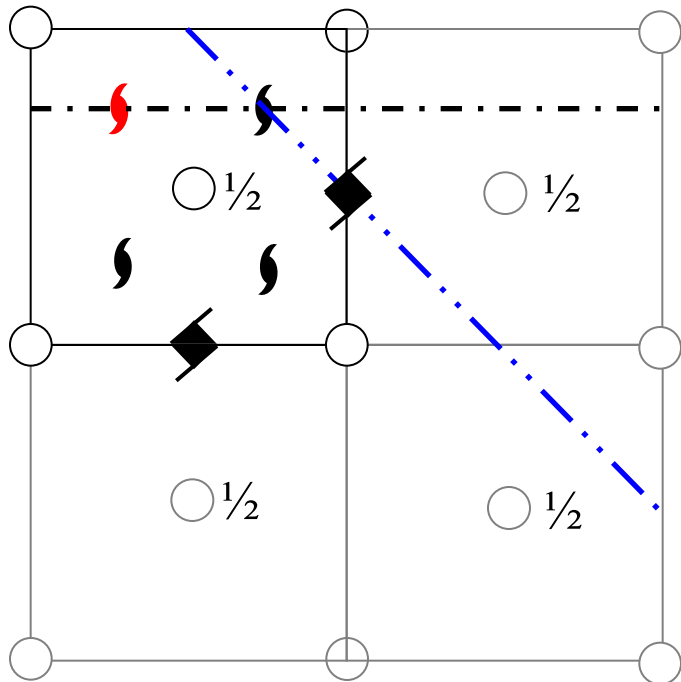
$1/3$: – оси **$3_1 (3_2), 6_2 (6_4)$**

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

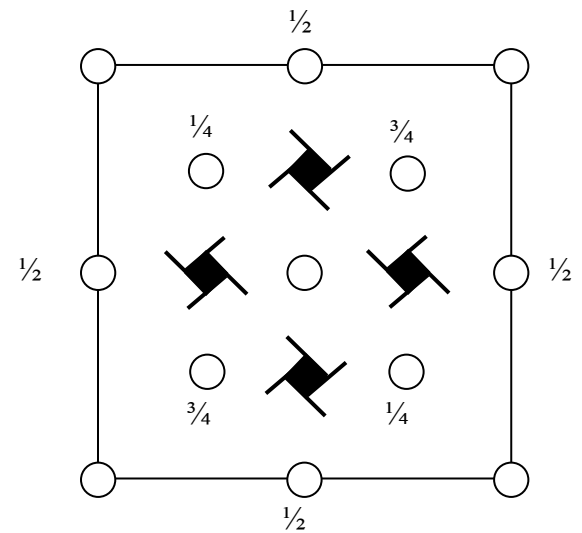
$1/6$: – оси **$6_1 (6_5)$**

Открытые элементы симметрии в кристаллических структурах

α -Fe (ОЦК)

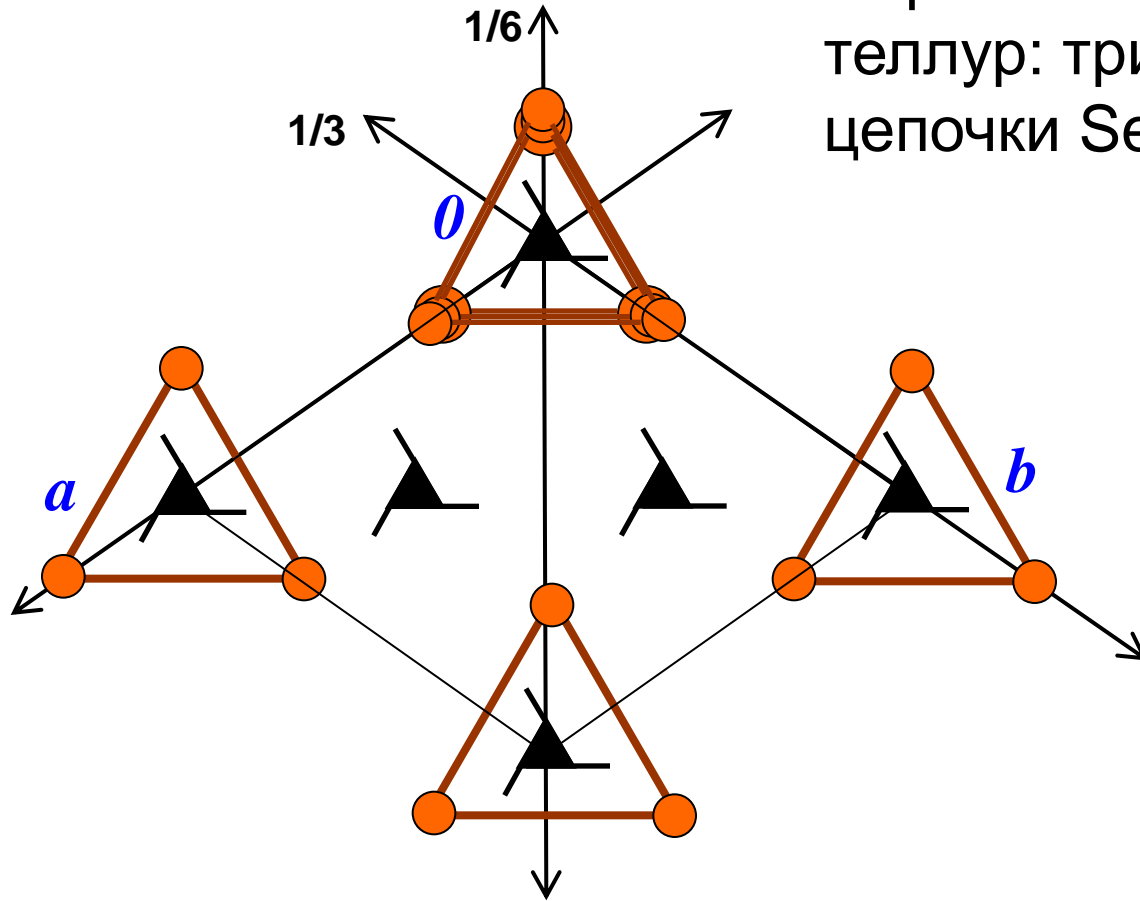


алмаз



Винтовые оси 3_1 (3_2) в кристаллах Se и Te

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



Пространственная группа $P 3_1 21$ (или $P 3_2 21$)

Взаимодействие элементов симметрии в пространственных группах

1. Закрытый элемент + трансляция

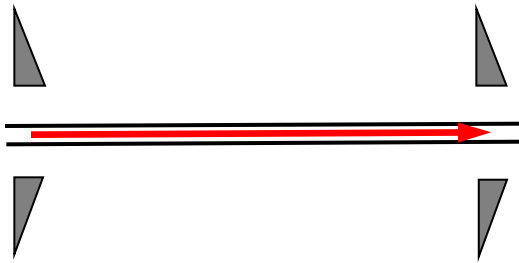
1а. Открытый элемент + трансляция

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

2. Закрытый элемент + открытый элемент

2а. Открытый элемент + открытый элемент

Трансляции, параллельные элементам симметрии кристалла, **не влияют на эти элементы**



Трансляции, перпендикулярные к элементам симметрии кристалла, **не порождают новых элементов симметрии**, но распределяют по ячейке существующие элементы (в том числе входящие в состав других элементов:
 $2 \subset 4$, $m \subset \bar{6}$ и т.д.)

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

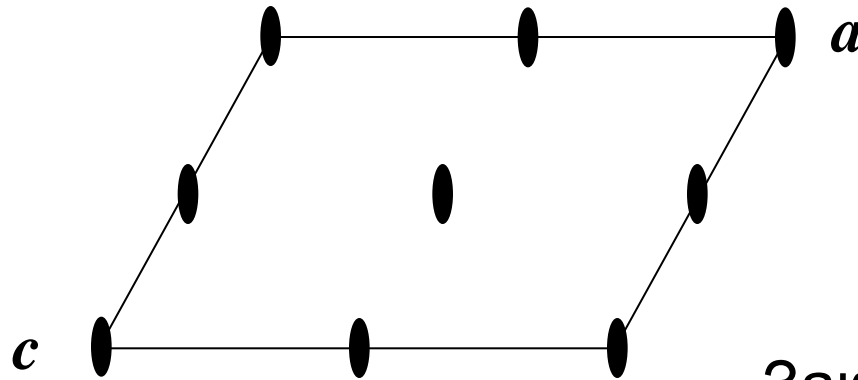
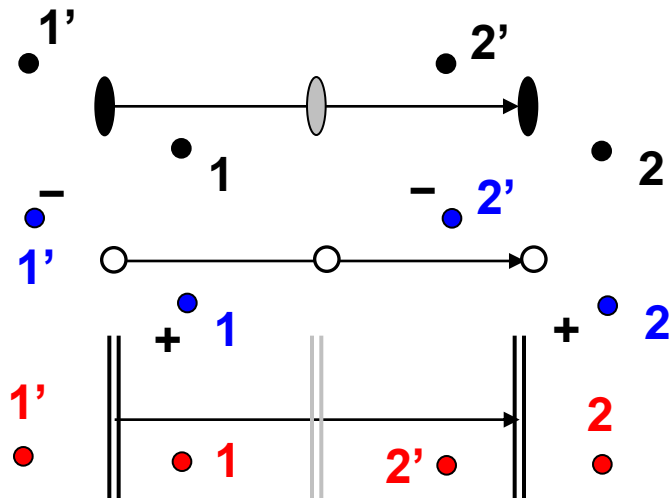


график группы P2
(проекция вдоль b)

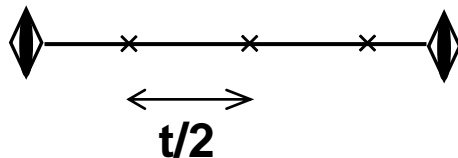
Закрытый элемент + трансляция:



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

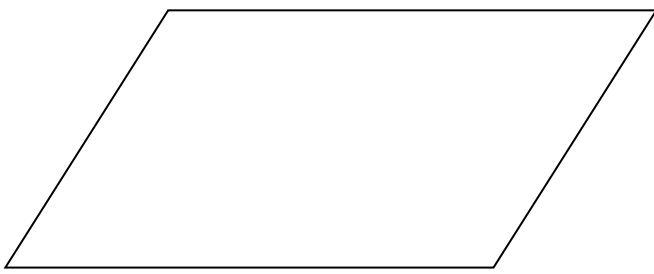
элемент симметрии 2-го порядка
 ($2 \cdot 2 = 2^2 = 1$, $m^2 = 1$, $\bar{1}^2 = 1$) + \perp трансляция t
 порождают тот же элемент на $t/2$



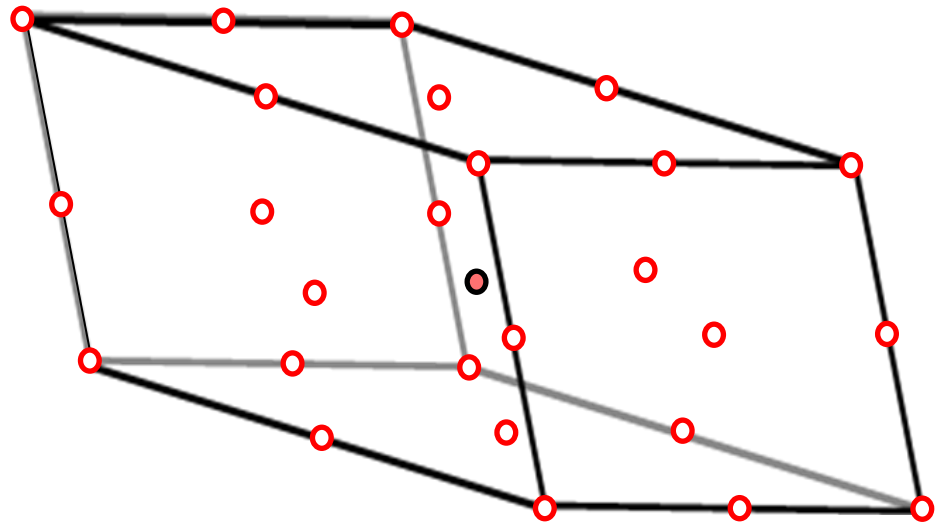
Точки инверсии на оси 4 – тоже через $1/2$ трансляции

Пространственные группы (ПГ) триклинной сингонии

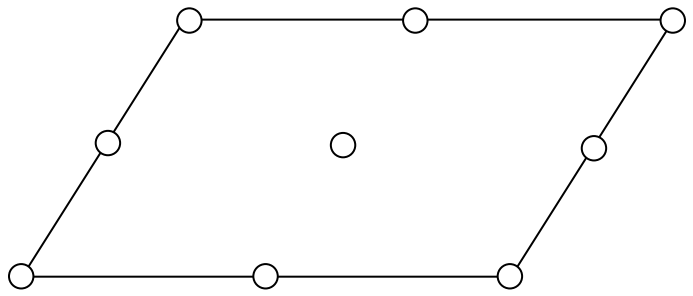
косоугольные проекции:



группа P 1

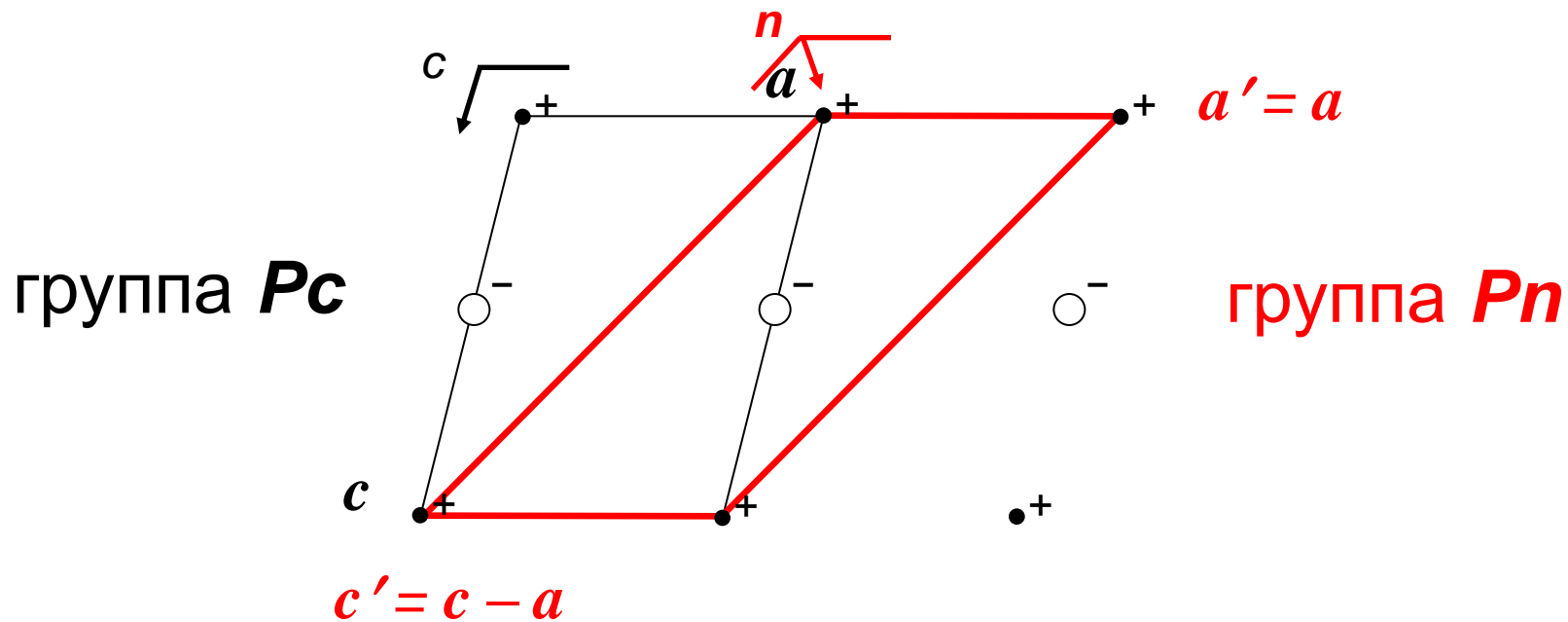


Расположение центров инверсии в элементарной ячейке группы P $\bar{1}$ (8 независимых центров)



группа P $\bar{1}$

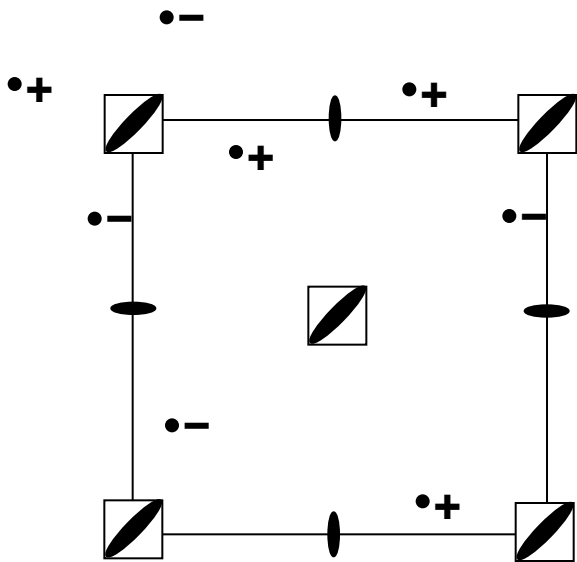
Плоскости c и n – выбор координатных трансляций



два варианта выбора ячейки
в одной и той же модельной структуре

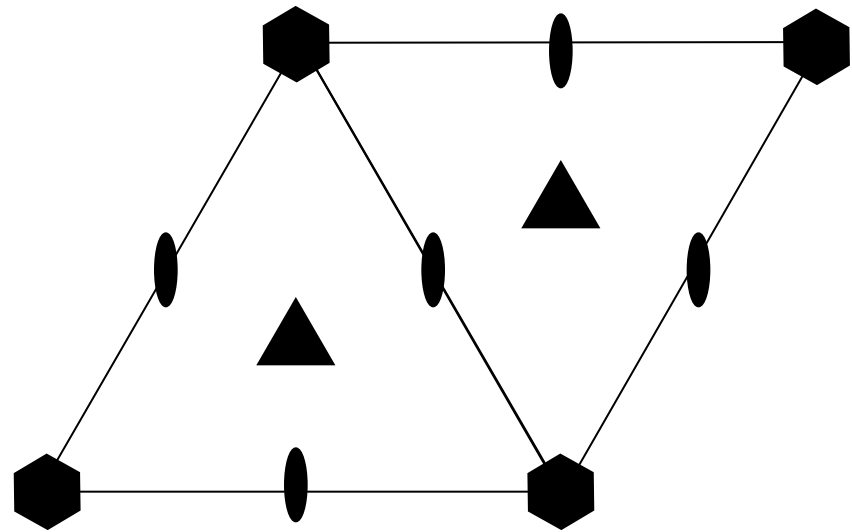
В группах орторомбической и более высоких сингоний есть «настоящие» плоскости n

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



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

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

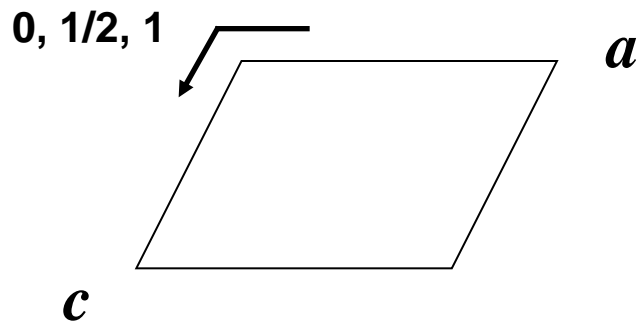


$$P 6$$

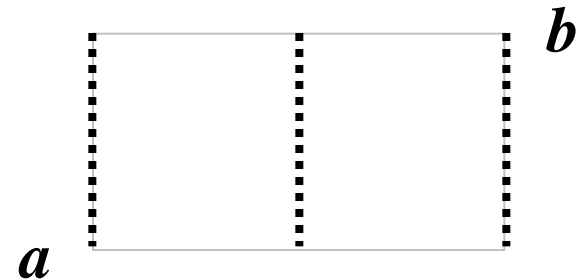
$$6 \supset 3, 2$$

Элемент симметрии + трансляция t_{\perp} : перенос + возникновение 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 ($n = 3, 4$)

$P6_2$
 $6_2 \supset 3_2, 2$

