



Лаборатория Неорганической Кристаллохимии
Кафедра Неорганической Химии, Химический Факультет МГУ

Основы кристаллографии.
Симметрия кристаллов.

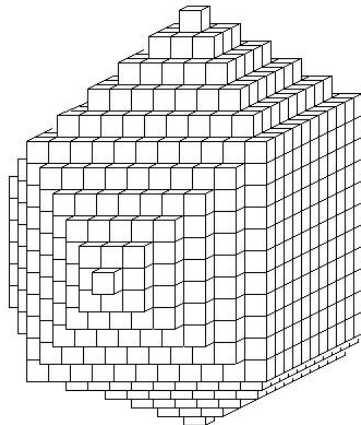
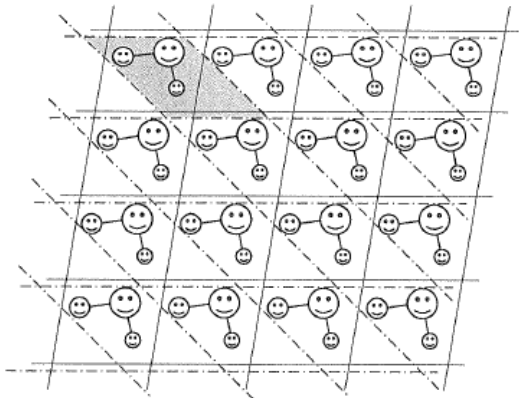
1.1 Трансляционная симметрия.

Кристалл – атомная система, характеризующаяся:

- 1) Дальним порядком
- 2) Периодичностью (обычно 3-х мерной).



Периодичность = трансляционная симметрия



Трансляция (3D):

$$\mathbf{r}' = T_{nmp}(\mathbf{r}) = \mathbf{r} + n\mathbf{a} + m\mathbf{b} + p\mathbf{c}, \quad n, m, p \in \mathbb{Z}$$

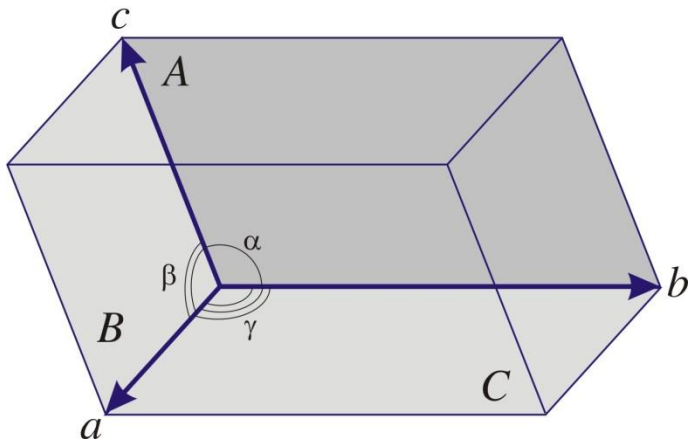
Группа трансляций T :

$$T = \{T_{nmp} : \forall n, m, p \in \mathbb{Z}\}$$

Все свойства кристалла (например, электронная плотность $\rho(\mathbf{r})$) характеризуются периодичностью:

$$T_{nmp}(\rho(\mathbf{r})) = \rho(T_{nmp}(\mathbf{r})) = \rho(\mathbf{r})$$

1.1 Примитивная ячейка.

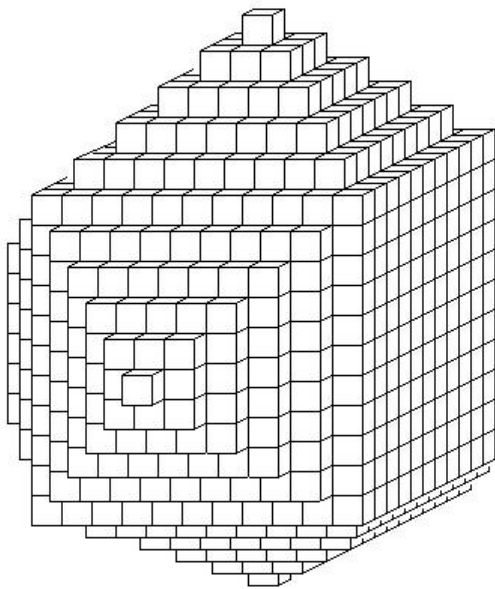


Примитивная ячейка –
параллелепипед наименьшего
(ненулевого) объема, построенный
на трансляционных векторах.

Параметры элементарной
ячейки:

длины сторон **a , b , c** ,

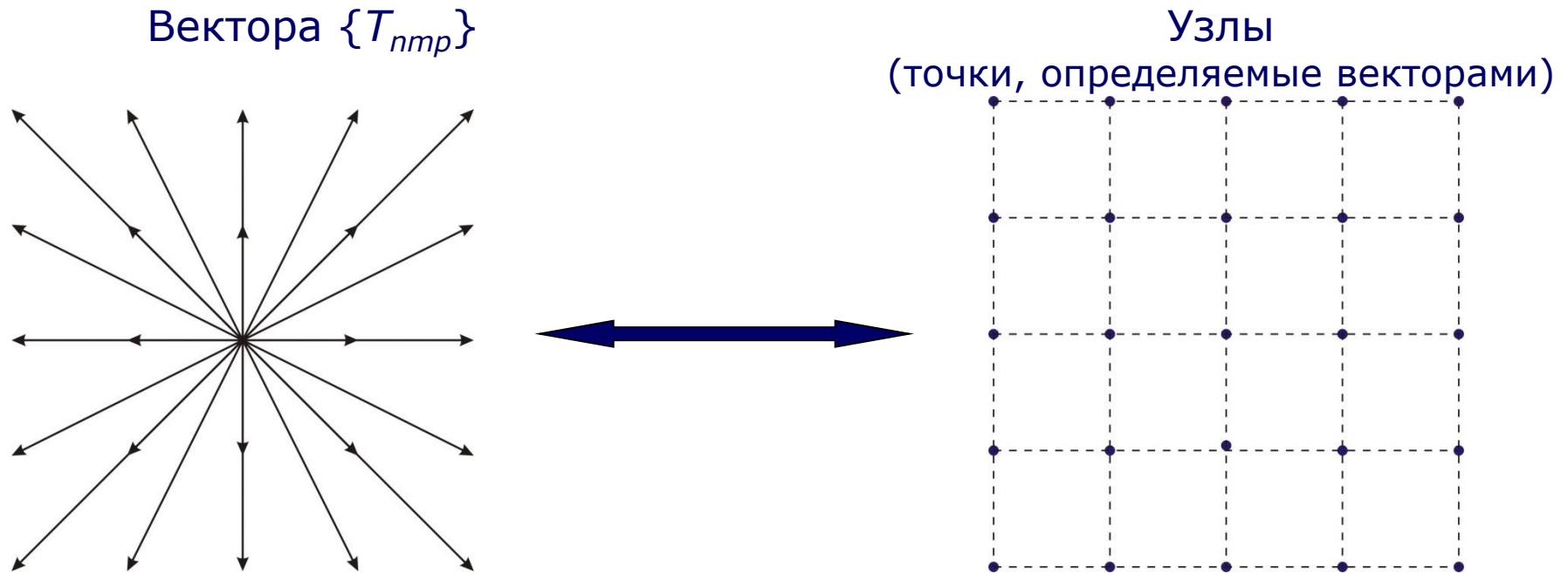
углы **α , β , γ** .



Трансляция примитивной ячейки –
воспроизведение всего объема
кристалла

1.1 Кристаллическая решетка.

Кристаллическая решетка = совокупность всех векторов трансляций



Очевидно, что T – группа симметрии кристаллической решетки.

Какие дополнительные виды симметрии могут быть у кристаллической решетки?

Как минимум, центр инверсии: $\mathbf{r}$ и $-\mathbf{r}$ одинаково являются векторами трансляций

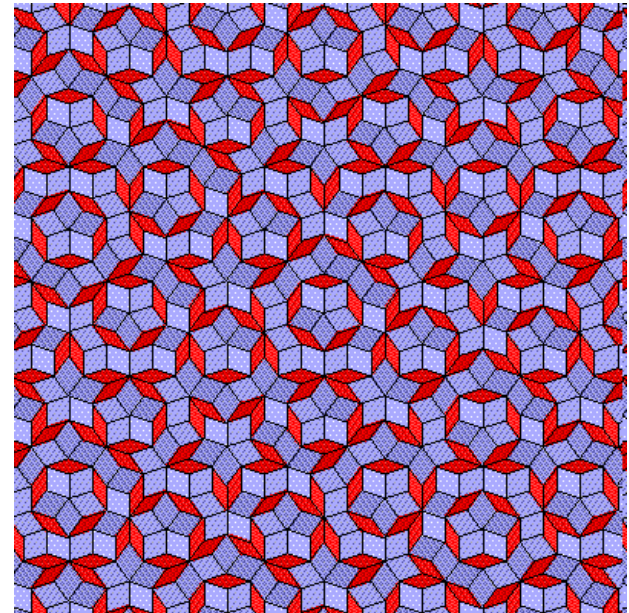
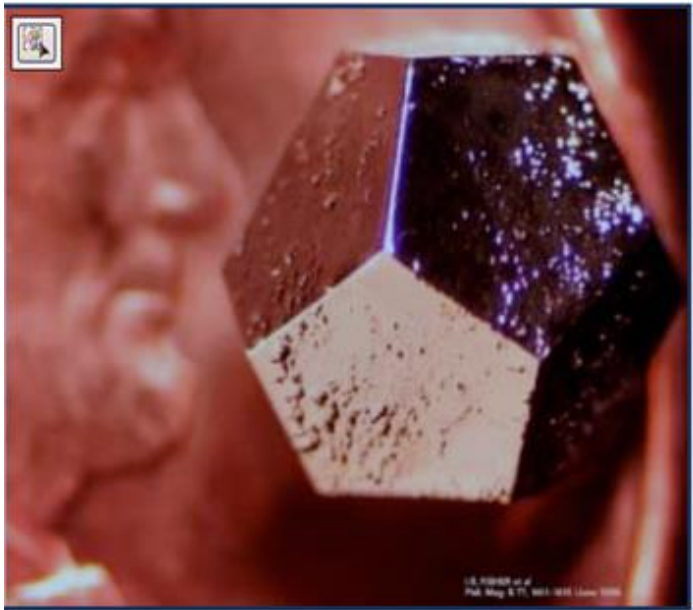
1.2 Допустимые операции симметрии.

Трансляционной симметрии не противоречат:

- 1. Поворотные оси n (или C_n) 1,2,3,4 и 6 порядков.**
- 2. Поворот-инверсионные оси $-n$ (или S_n) 1,2,3,4 и 6 порядков.**
3. Плоскости симметрии ($m = -2$)
4. Центр инверсии ($i = -1$)
5. E = ось 1 = единичный элемент

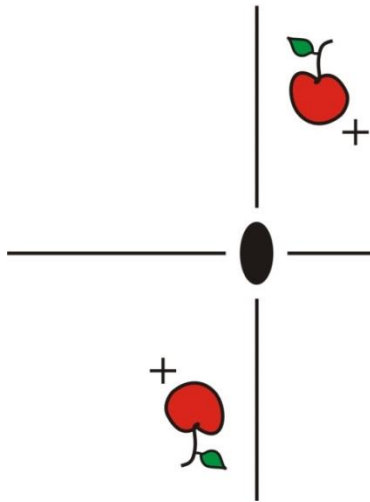
Оси 5-го порядка в кристаллах быть не может!

Ось 5 = отсутствие трансляционной симметрии = квазикристалл

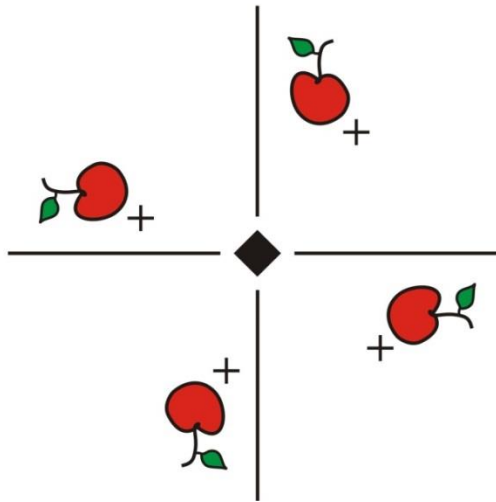


1.2 Допустимые операции симметрии.

поворотная ось 2



поворотная ось 4



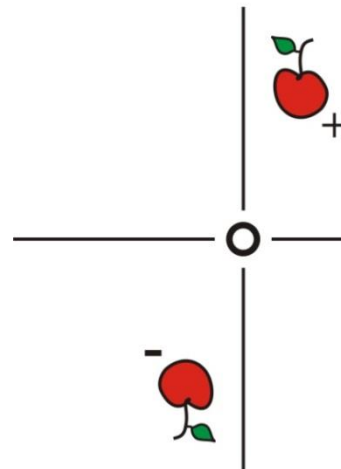
Закрытые элементы симметрии:

как минимум 1 точка системы не изменяет своего положения

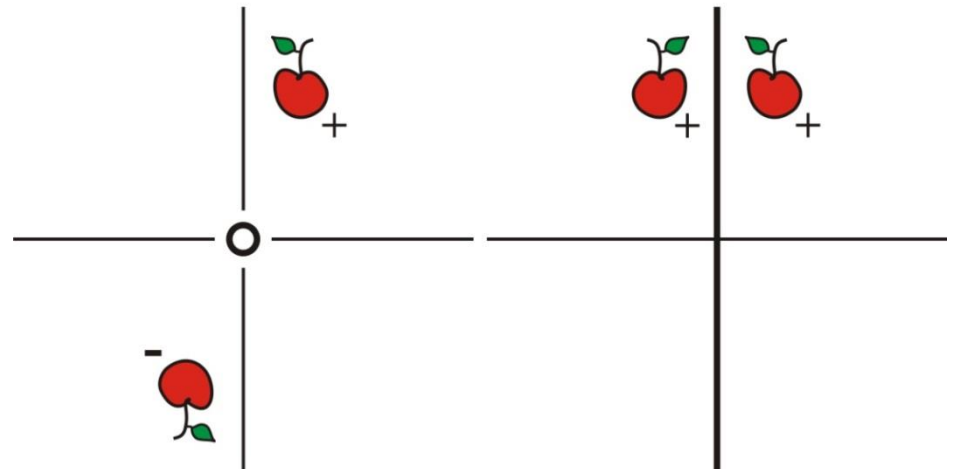
Закрытые элементы симметрии:

поворотные и поворотно-инверсионные оси

инверсионная ось -1 ($\bar{1}$)

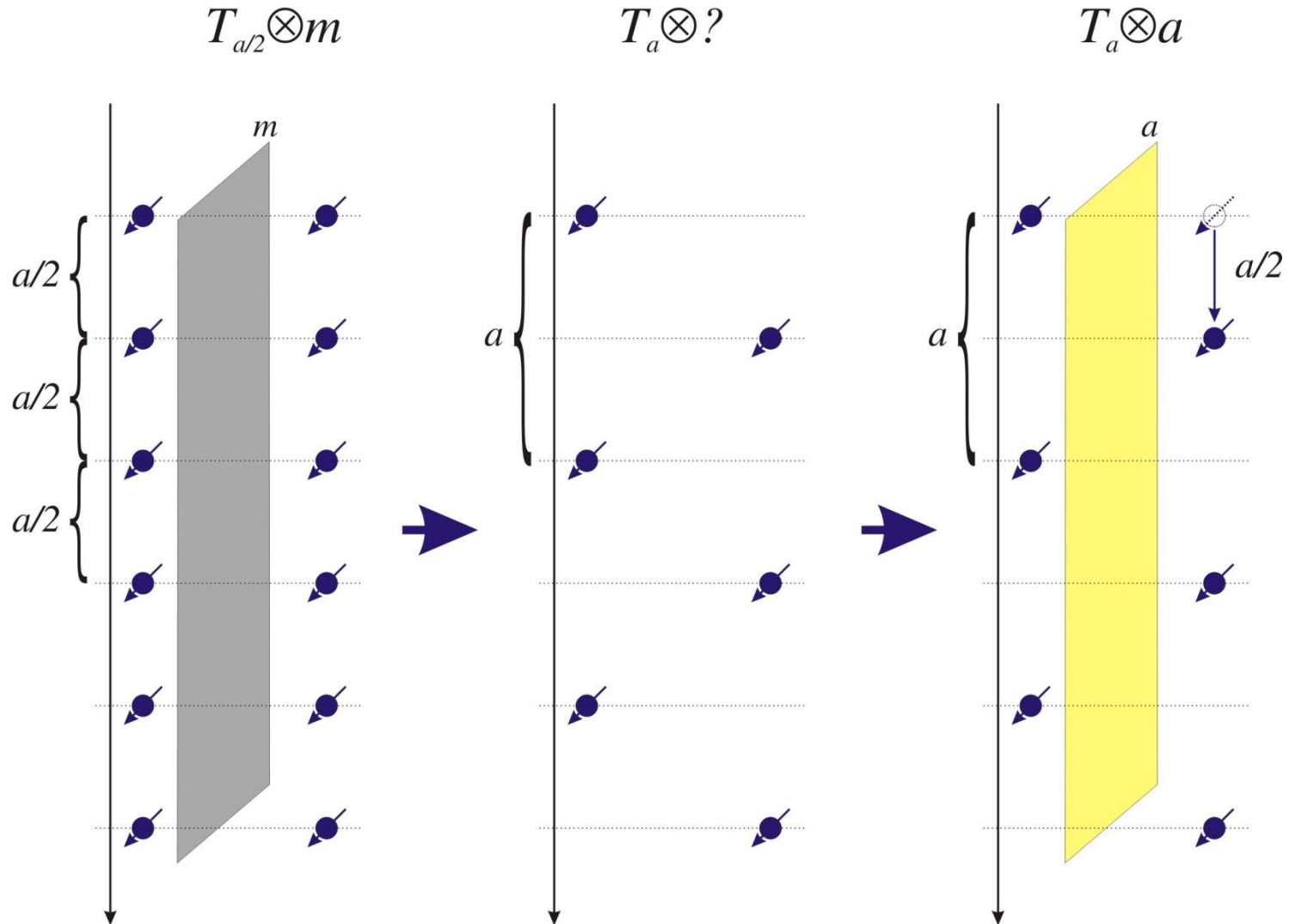


плоскость зеркального отражения $\sigma \equiv -2$ ($\bar{2}$)



1.2 Допустимые операции симметрии.

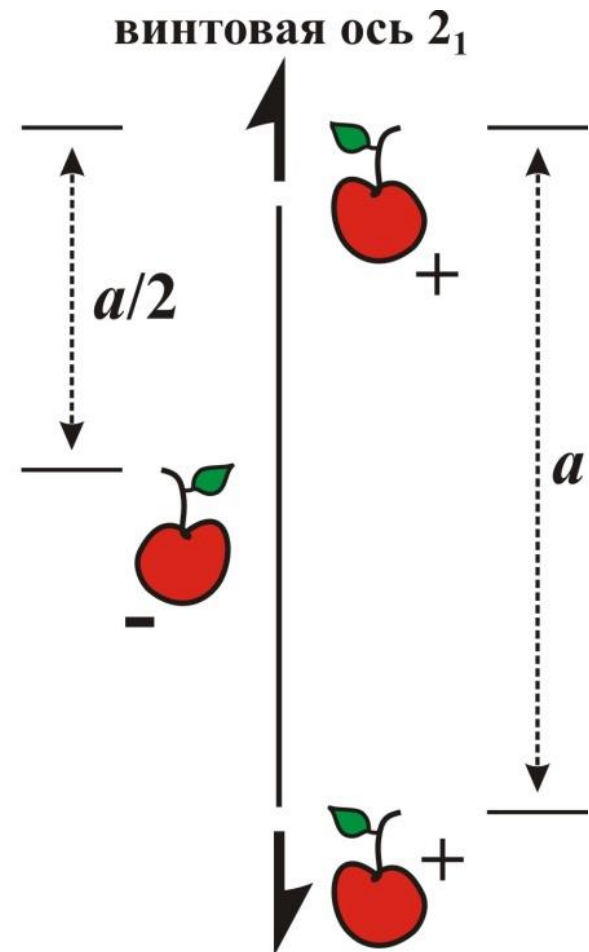
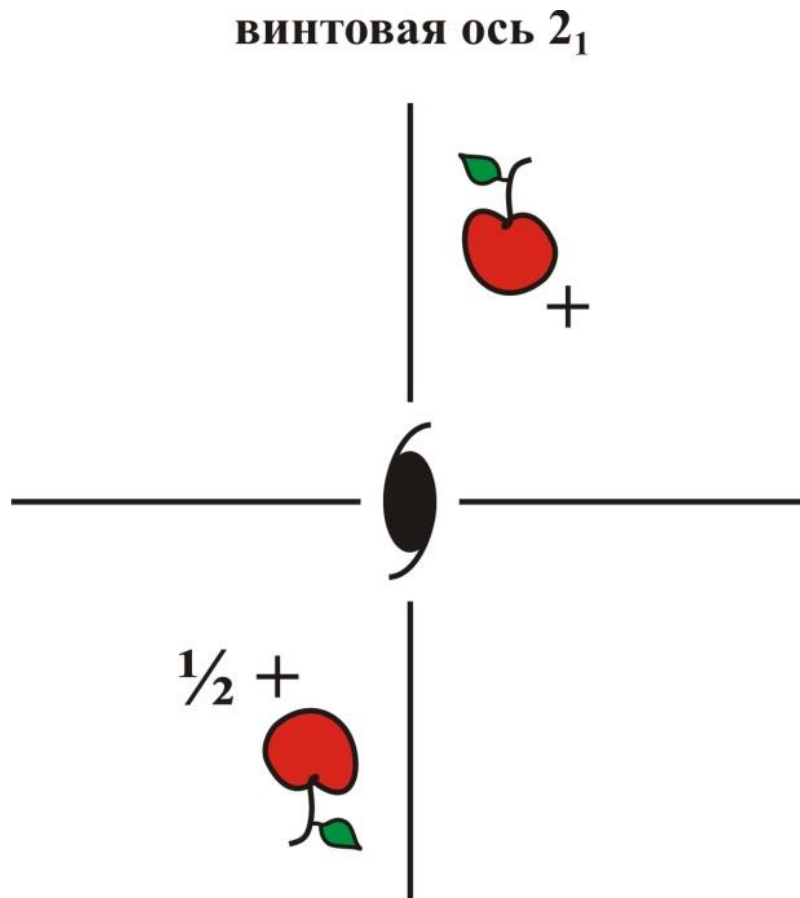
Возникновение открытых элементов симметрии:



1.2 Допустимые операции симметрии.

Открытые элементы симметрии – изменяют положение все точки.

Винтовые оси n_z (n – порядок оси, z/n – часть вектора трансляции)

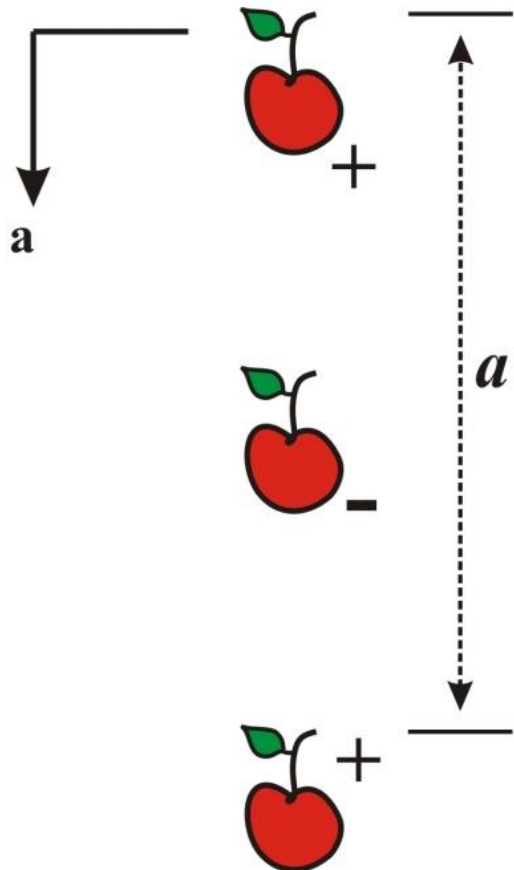


1.2 Допустимые операции симметрии.

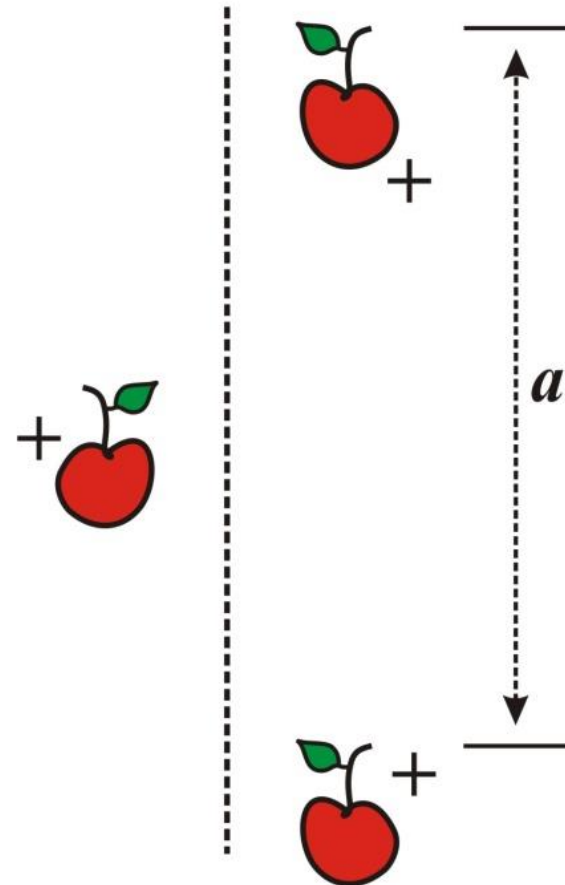
Открытые элементы симметрии – изменяют положение все точки.

Плоскости скользящего отражения a, b, c, n, d

плоскость скользящего
отражения a



плоскость скользящего
отражения a



1.2 Математическое описание преобразований

Любое симметрическое преобразование в 3D задается парой матрица + вектор:

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \mathbf{r}' = \mathbf{A}\mathbf{r} + \mathbf{t} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} x_t \\ y_t \\ z_t \end{pmatrix}$$

Например, поворот на угол относительно оси z и трансляция на $1/2$ вектора z :

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} x_t \\ y_t \\ z_t \end{pmatrix}$$

Матрица **A** описывает воздействие закрытого элемента симметрии, **t** – трансляции. В сумме они описывают как закрытые, так и открытые элементы симметрии.

1.2 Математическое описание преобразований

Более удобно оперировать 4-х мерными матрицами преобразований:

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{t} \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & x_t \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & y_t \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & z_t \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

В этом случае используется четырехмерный вектор координат, и:

$$\mathbf{r}' = \mathbf{M}\mathbf{r} = \begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{t} \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & x_t \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & y_t \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & z_t \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11}x + a_{12}y + a_{13}z + x_t \\ a_{21}x + a_{22}y + a_{23}z + y_t \\ a_{31}x + a_{32}y + a_{33}z + z_t \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{Ar} + \mathbf{t} \\ 1 \end{pmatrix}$$

Четырехмерное представление используют также для описания модулированных/композитных структур.

1.2 Математическое описание преобразований

Стоит еще раз напомнить о применении операций симметрии:

$$M(\rho(\mathbf{r})) \rightarrow \rho(M(\mathbf{r})) = \rho(\mathbf{A}\mathbf{r} + \mathbf{t}) \equiv \rho(\mathbf{r})$$

И указать, что все вращательные части операций симметрии также образуют группу – точечную группу (подгруппа относительно группы всех операций симметрии):

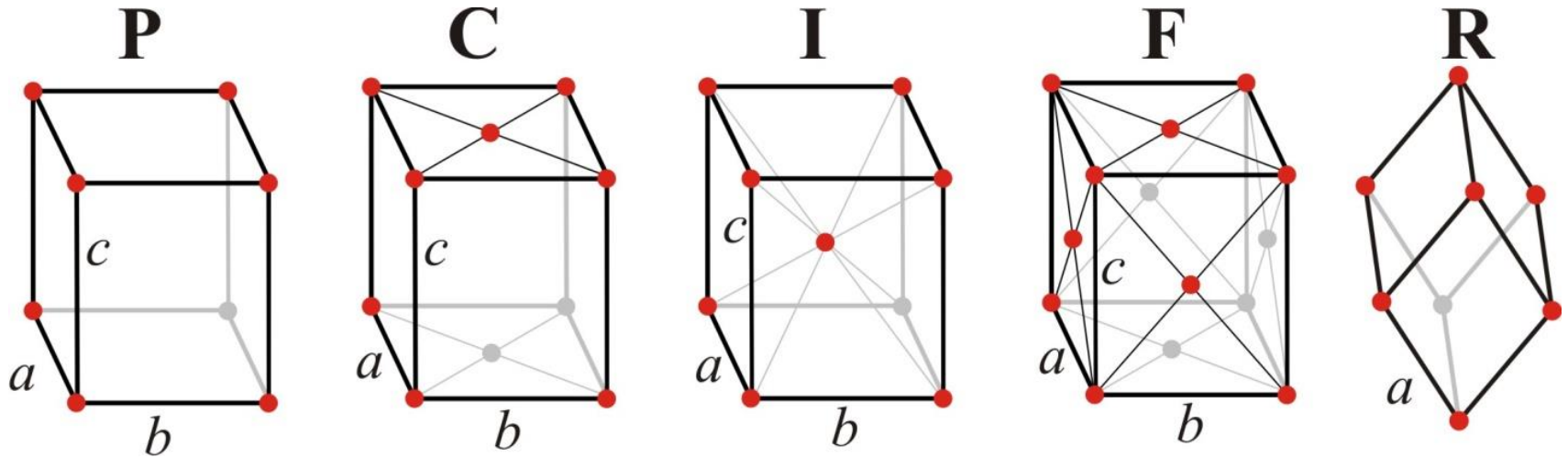
$$\{M\} \subset \{A\}$$

Это еще понадобится нам в дальнейшем.

1.3 Решетки Браве

Центрировки – возникают в том случае, когда симметрия примитивной ячейки ниже соответствующей точечной группы решетки (или ячейка просто неудобна в работе)

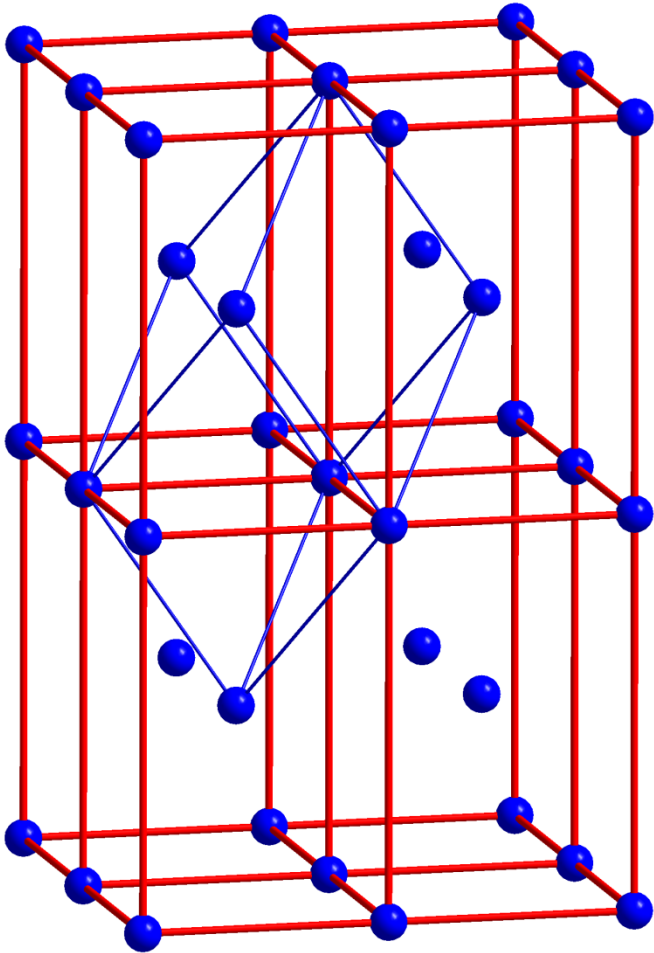
Ячейка увеличивается в k раз – до элементарной (кристаллографической, с наивысшей симметрией)



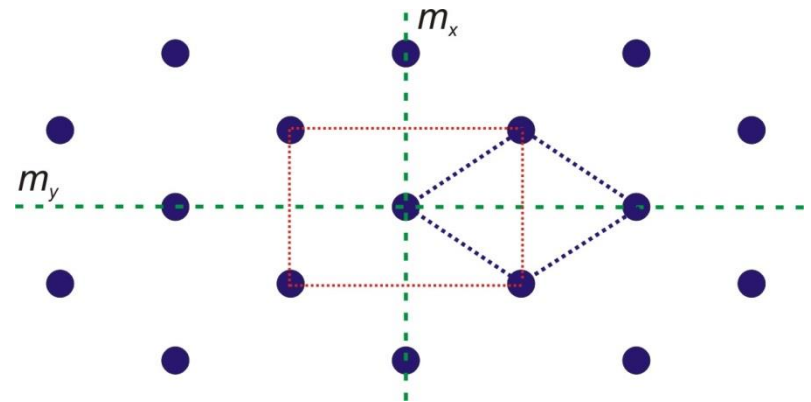
Наличие/ отсутствие тех или иных элементов симметрии позволяет выделить 7 решеток Браве (т.н. сингоний).

1.3 Решетки Браве

Примитивная ячейка
для I -центрировки



Примитивная ячейка
для C -центрировки



Важный момент –
дополнительные
трансляции в
центрированных решетках
ничем не отличаются от
основных!

1.3 Решетки Браве

Сингония	Определяющие элементы симметрии	условия на параметры элементарных ячеек	Возможные центрировки
триклинная	нет осей выше 1 порядка	отсутствуют	P
моноклинная	существует и единственно направление, вдоль которого ось не выше 2 порядка	$\alpha = \gamma = 90^\circ$	P, C
орторомбическая	существует более одного направления (min 3), вдоль которых оси не выше 2 порядка	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, C, I, F
тетрагональная	существует и единственно направление, вдоль которого ось 4 порядка	$a = b, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I
тригональная	существует и единственно направление, вдоль которого ось 3 порядка	$a = b, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	P
		$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma$	R
гексагональная	существует и единственно направление, вдоль которого ось 6 порядка	$a = b, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	P
кубическая	существует более одного направления (min 4), вдоль которых оси 3 порядка	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, F

1.4 Пространственная группа

Совокупность всех операций симметрии = группа симметрии кристалла
(пространственная группа)

$Pm\bar{3}m$

No. 221

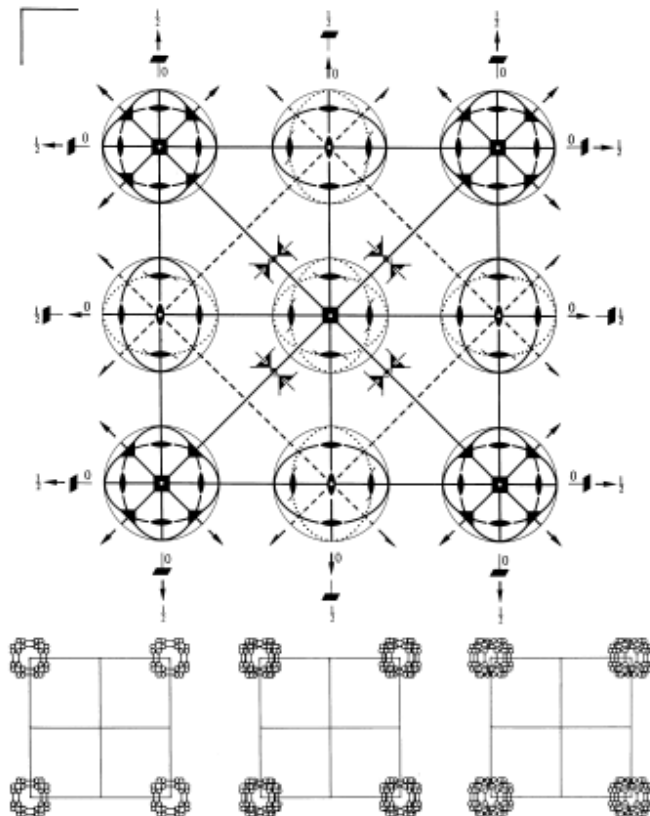
O_h^1

$P 4/m \bar{3} 2/m$

$m\bar{3}m$

Cubic

Pattern symmetry $Pm\bar{3}m$



Origin at centre ($m\bar{3}m$)

Всего существует 230 3D
пространственных групп
(т.н. федоровские группы)



Е.С.Федоров

1.4 Пространственная группа

Характеристики пространственной группы:

1. Сингония
2. Центросимметричность
3. Хиральность
4. Центрировка
5. Симморфная / несимморфная
6. Кратность общей позиции
7. Частные позиции
8. Условия погасания
9. Подгруппы / супергруппы

Название пространственной группы – краткое описание элементов симметрии

Pbam Pm-3m C2/m

48	<i>n</i>	1	(1) x, y, z (5) z, x, y (9) y, z, x (13) $y, x, \bar{z}$ (17) $x, z, \bar{y}$ (21) $z, y, \bar{x}$ (25) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ (29) $\bar{z}, \bar{x}, \bar{y}$ (33) $\bar{y}, \bar{z}, \bar{x}$ (37) $\bar{y}, \bar{x}, z$ (41) $\bar{x}, \bar{z}, y$ (45) $\bar{z}, \bar{y}, x$	(2) $\bar{x}, \bar{y}, z$ (6) $z, \bar{x}, \bar{y}$ (10) $\bar{y}, z, \bar{x}$ (14) $\bar{y}, \bar{x}, \bar{z}$ (18) $\bar{x}, z, y$ (22) $z, \bar{y}, x$ (26) $x, y, \bar{z}$ (30) $\bar{z}, x, y$ (34) $y, \bar{z}, x$ (38) y, x, z (42) $x, \bar{z}, \bar{y}$ (46) $\bar{z}, y, \bar{x}$	(3) $\bar{x}, y, \bar{z}$ (7) $\bar{z}, \bar{x}, y$ (11) $y, \bar{z}, \bar{x}$ (15) $y, \bar{x}, z$ (19) $\bar{x}, z, \bar{y}$ (23) $\bar{z}, y, x$ (27) $x, \bar{y}, z$ (31) $z, x, \bar{y}$ (35) $\bar{y}, z, x$ (39) $\bar{y}, x, \bar{z}$ (43) x, z, y (47) $z, \bar{y}, \bar{x}$	(4) $x, \bar{y}, \bar{z}$ (8) $\bar{z}, x, \bar{y}$ (12) $\bar{y}, \bar{z}, x$ (16) $\bar{y}, x, z$ (20) $x, \bar{z}, y$ (24) $\bar{z}, \bar{y}, \bar{x}$ (28) $\bar{x}, y, z$ (32) $z, \bar{x}, y$ (36) $y, z, \bar{x}$ (40) $y, \bar{x}, \bar{z}$ (44) $\bar{x}, z, \bar{y}$ (48) z, y, x		
24	<i>m</i>	$\dots m$	x, x, z $\bar{z}, \bar{x}, x$ $x, x, \bar{z}$ $\bar{x}, \bar{z}, \bar{x}$	$\bar{x}, \bar{x}, z$ $\bar{z}, x, \bar{x}$ $\bar{x}, \bar{x}, \bar{z}$ x, z, x	$\bar{x}, x, \bar{z}$ x, z, x $x, \bar{x}, z$ $z, x, \bar{x}$	$x, \bar{x}, \bar{z}$ $\bar{x}, z, \bar{x}$ $\bar{x}, x, z$ $z, \bar{x}, x$	z, x, x $x, \bar{z}, \bar{x}$ $x, z, \bar{x}$ $\bar{z}, x, x$	$z, \bar{x}, \bar{x}$ $\bar{x}, \bar{z}, x$ $\bar{x}, z, x$ $\bar{z}, \bar{x}, \bar{x}$
24	<i>l</i>	$m \dots$	$\frac{1}{2}, y, z$ $\bar{z}, \frac{1}{2}, y$ $y, \frac{1}{2}, \bar{z}$ $\frac{1}{2}, \bar{z}, \bar{y}$	$\frac{1}{2}, \bar{y}, z$ $\bar{z}, \frac{1}{2}, \bar{y}$ $\bar{y}, \frac{1}{2}, \bar{z}$ $\frac{1}{2}, z, y$	$\frac{1}{2}, y, \bar{z}$ $y, z, \frac{1}{2}$ $y, \frac{1}{2}, z$ $z, y, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \bar{y}, \bar{z}$ $\bar{y}, z, \frac{1}{2}$ $\bar{y}, \frac{1}{2}, z$ $z, \bar{y}, \frac{1}{2}$	$z, \frac{1}{2}, y$ $y, \bar{z}, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, z, \bar{y}$ $\bar{z}, y, \frac{1}{2}$	$z, \frac{1}{2}, \bar{y}$ $\bar{y}, \bar{z}, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, z, y$ $\bar{z}, \bar{y}, \frac{1}{2}$
24	<i>k</i>	$m \dots$	$0, y, z$ $\bar{z}, 0, y$ $y, 0, \bar{z}$ $0, z, \bar{y}$	$0, \bar{y}, z$ $\bar{z}, 0, \bar{y}$ $\bar{y}, 0, z$ $0, z, y$	$0, y, \bar{z}$ $y, z, 0$ $y, 0, z$ $z, y, 0$	$0, \bar{y}, \bar{z}$ $\bar{y}, z, 0$ $\bar{y}, 0, z$ $z, \bar{y}, 0$	$z, 0, y$ $y, \bar{z}, 0$ $0, z, \bar{y}$ $\bar{z}, y, 0$	$z, 0, \bar{y}$ $\bar{y}, \bar{z}, 0$ $0, z, y$ $\bar{z}, \bar{y}, 0$
12	<i>j</i>	$m \cdot m2$	$\frac{1}{2}, y, y$ $\bar{y}, \frac{1}{2}, y$	$\frac{1}{2}, \bar{y}, y$ $\bar{y}, \frac{1}{2}, \bar{y}$	$\frac{1}{2}, y, \bar{y}$ $y, y, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \bar{y}, \bar{y}$ $\bar{y}, y, \frac{1}{2}$	$y, \frac{1}{2}, y$ $y, \bar{y}, \frac{1}{2}$	$y, \frac{1}{2}, \bar{y}$ $\bar{y}, \bar{y}, \frac{1}{2}$
12	<i>i</i>	$m \cdot m2$	$0, y, y$ $\bar{y}, 0, y$	$0, \bar{y}, y$ $\bar{y}, 0, \bar{y}$	$0, y, \bar{y}$ $y, y, 0$	$0, \bar{y}, \bar{y}$ $\bar{y}, y, 0$	$y, 0, y$ $y, \bar{y}, 0$	$y, 0, \bar{y}$ $\bar{y}, \bar{y}, 0$
12	<i>h</i>	$m m 2 \dots$	$x, \frac{1}{2}, 0$ $\frac{1}{2}, x, 0$	$\bar{x}, \frac{1}{2}, 0$ $\frac{1}{2}, \bar{x}, 0$	$0, x, \frac{1}{2}$ $x, 0, \frac{1}{2}$	$0, \bar{x}, \frac{1}{2}$ $\bar{x}, 0, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, 0, x$ $0, \frac{1}{2}, \bar{x}$	$\frac{1}{2}, 0, \bar{x}$ $0, \frac{1}{2}, x$
8	<i>g</i>	$\cdot 3 m$	x, x, x $x, x, \bar{x}$	$\bar{x}, \bar{x}, x$ $\bar{x}, \bar{x}, \bar{x}$	$\bar{x}, x, \bar{x}$ $x, \bar{x}, x$	$x, \bar{x}, \bar{x}$ $\bar{x}, x, x$		
6	<i>f</i>	$4 m \cdot m$	$x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\bar{x}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, x, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \bar{x}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, x$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{x}$
6	<i>e</i>	$4 m \cdot m$	$x, 0, 0$	$\bar{x}, 0, 0$	$0, x, 0$	$0, \bar{x}, 0$	$0, 0, x$	$0, 0, \bar{x}$
3	<i>d</i>	$4/m m \cdot m$	$\frac{1}{2}, 0, 0$	$0, \frac{1}{2}, 0$	$0, 0, \frac{1}{2}$			
3	<i>c</i>	$4/m m \cdot m$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$			
1	<i>b</i>	$m \bar{3} m$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$					
1	<i>a</i>	$m \bar{3} m$	$0, 0, 0$					

1.4 Пространственная группа

Нестандартные установки – необычный выбор элементарной ячейки

Fd-3mZ – нестандартный выбор начала координат (сдвиг на 1/8, 1/8, 1/8)

C1 – C-центрировка для триклинной ячейки

CRYSCON

No.	Label	Type	Coordinates	Beq	SOf	No. atoms
1	La	57	0.13000 0.13000 0.13000	0.00	1.00	1
2	La	57	0.87000 0.50000 0.00000	0.00	1.00	1
3	La	57	0.50000 0.00000 0.37000	0.00	1.00	1
4	La	57	0.00000 0.87000 0.50000	0.00	1.00	1
5	La	57	0.37000 0.50000 0.00000	0.00	1.00	1
6	La	57	0.50000 0.00000 0.87000	0.00	1.00	1
7	La	57	0.00000 0.37000 0.50000	0.00	1.00	1
8	La	57	0.63000 0.63000 0.63000	0.00	1.00	1
9	P	15	0.25000 0.62500 0.37500	0.00	1.00	1

Pre-symmetry translation: 0 0 0

Pre-matrix translation: 0 0 0

Apply to:
☐ Translation only
☐ Input atoms only
☒ Full unit cells

☐ Use symmetry on vectors

Tolerance (A): 0.4

Transformation Matrix:
a (new) = 0 a (old) + 0 b (old) + 0 c (old)
b (new) = 0 a (old) + 0 b (old) + 0 c (old)
c (new) = 0 a (old) + 0 b (old) + 0 c (old)

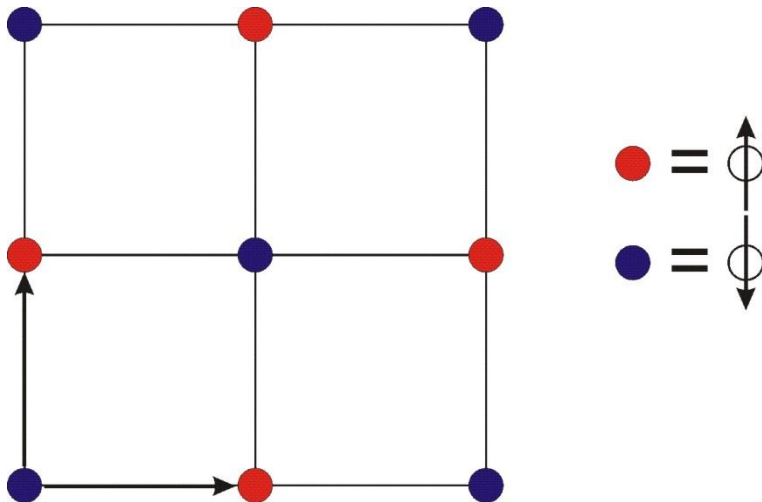
Standard Matrices: [dropdown] Clear

Invert Matrix

Post-matrix translation: 0 0 0 Transform HKL File

1.5 Симметрия свойств кристалла

1. Симметрия функций физических величин кристалла (ρ, φ и т.п.) характеризуется только элементами симметрии, общими с **пространственной** группой кристалла.
2. Симметрия наблюдаемых величин характеризуется только элементами симметрии, общими с **точечной** группой кристалла (принцип Неймана).
3. Симметрия кристалла под внешним воздействием = пересечение элементов симметрии кристалла и симметрии воздействия.



**Спиновая плотность в
антиферромагнетиках и
ферромагнетиках – черно-
белые и цветные группы
симметрии.**

2. Структура кристалла.

Основная информация о структуре кристалла:

1. Параметры + объем элементарной ячейки.
2. Сингония.
3. Пространственная группа (символ + номер)
4. Число формульных единиц Z .
5. Симметрически неэквивалентные атомы:
 - 5.1 Тип атома.
 - 5.2 *Wyckoff number* (кратность позиции)
 - 5.3 Заселенность позиции (g).
 - 5.4 Координаты позиции.
 - 5.5 *Параметры атомного смещения?*
6. Дополнительная информация (структурный тип и т.п.)

2. Структура кристалла.

SrTiO_3 – титанат стронция

1. $a = b = c = 3.9046 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$,

$V = 59.53 \text{ \AA}^3$

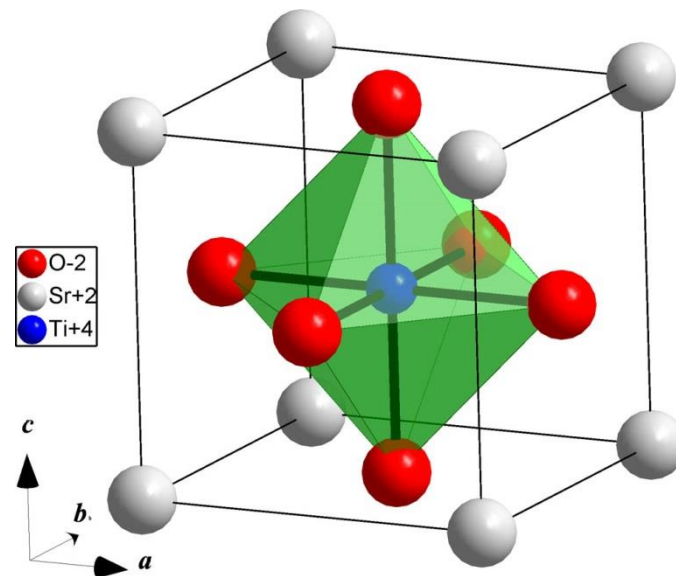
2. Кубическая сингония $Pm\bar{3}m$

3. Пространственная группа:

4. $Z = 1$

5. Атомные позиции:

Атом	Позиция	g	x/a	y/b	z/c
Sr	$1a$	1.0	0.0	0.0	0.0
Ti	$1b$	1.0	0.5	0.5	0.5
O	$3c$	1.0	0.5	0.5	0.0



В ряде программ (SHELX, Jana) заселенность указывается относительно кратности общей позиции: здесь для Sr и Ti = $1/48$, для O = $3/48 = 1/16$.

2. Структура кристалла. Метрика ячейки.

Кристаллографические координаты – координаты
в базисе векторов элементарной ячейки

$$\begin{aligned} \mathbf{a} &= (x_a, y_a, z_a) \\ \mathbf{b} &= (x_b, y_b, z_b) \\ \mathbf{c} &= (x_c, y_c, z_c) \end{aligned} \quad \longrightarrow \quad A = \begin{vmatrix} x_a & y_a & z_a \\ x_b & y_b & z_b \\ x_c & y_c & z_c \end{vmatrix} \quad \longrightarrow \quad (x, y, z) = (A^{-1})^T (x_e, y_e, z_e)$$

Метрический тензор и скалярное произведение в
кристаллографических координатах

$$g_{ij} = A \times A \times \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = A \times A \quad |A| = V_{cell} \Rightarrow |g_{ij}| = V_{cell}^2 \quad \mathbf{x} \mathbf{y} = g_{ij} x_i y_j$$

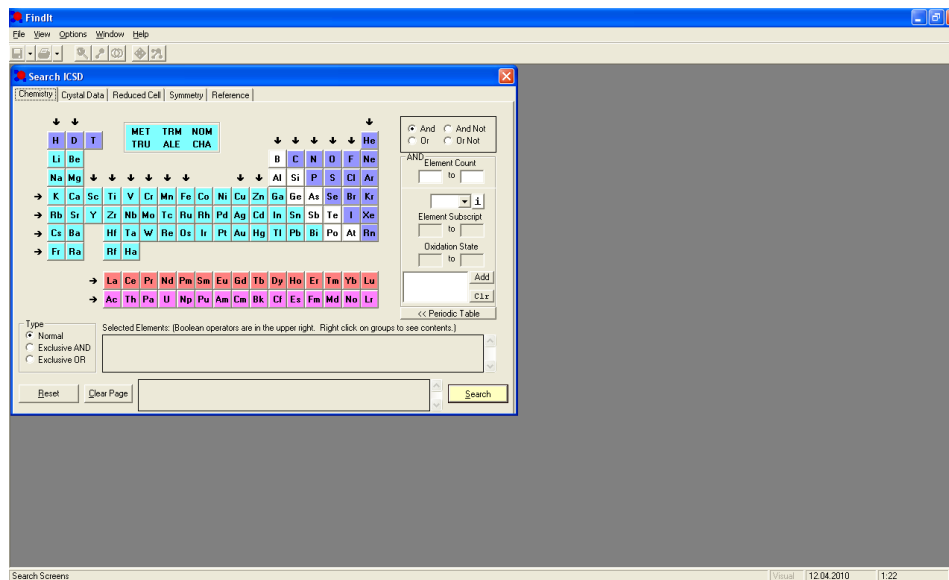
Именно поэтому говорят о метрике элементарной
ячейки

2.2 CIF-файл.

```
data_18166-ICSD
#@2005 by Fachinformationszentrum Karlsruhe, and the U.S. Secretary of
#Commerce on behalf of the United States. All rights reserved.
_database_code_ICSD          18166
_audit_creation_date         1980/01/01
_audit_update_record         2000/07/15
_chemical_name_systematic    'Calcium Carbonate'
_chemical_formula_structural  'Ca (C O3)'
_chemical_formula_sum         'C1 Ca1 O3'
_chemical_name_mineral       Calcite
_publ_section_title
;
Position and thermal parameters of oxygen atoms in calcite
;
loop_
_citation_id
_citation_journal_abbrev
_citation_year
_citation_journal_volume
_citation_page_first
_citation_page_last
_citation_journal_id_ASTM
primary 'Acta Crystallographica (1,1948-23,1967)' 1965 18 689 693 ACCRA9
loop_
_publ_author_name
'Chessin, H.'
'Hamilton, W.C.'
'Post, B.'
_cell_length_a              4.9900(2)
_cell_length_b              4.9900(2)
_cell_length_c              17.002(1)
_cell_angle_alpha           90.
_cell_angle_beta            90.
_cell_angle_gamma           120.
_cell_volume                366.63
_cell_formula_units_Z       6
_symmetry_space_group_name_H-M 'R -3 c H'
_symmetry_Int_Tables_number 167
_refine_ls_R_factor_all     0.036
```

2.3 Структурные базы данных.

1. FIZ/NIST ICSD:



2. <http://crystallography.net>

