



**Лаборатория Неорганической Кристаллохимии
Кафедра Неорганической Химии, Химический Факультет МГУ**

Основы кристаллографии.
Симметрия кристаллов.

Москва 2012. Курс для ФНМ МГУ.

Литература

1. V.K. Pecharsky & P.Y. Zavalij "Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials"
2. А. Вест Химия твёрдого тела, т.1.
3. Л.М. Ковба, В.К. Трунов «Рентгенофазовый анализ»
4. "The Rietveld method" (Edited by R.A. Young)
5. G.E. Bacon "Neutron diffraction"
6. "Structure Determination from Powder Diffraction Data" (Edited by W.I.F. David *et al.*)
7. www.ccp14.ac.uk
8. www.pxr.d.ucoz.ru – лекции + организационная информация

Содержание

1. Симметрия кристаллов

- 1.1 Трансляционная симметрия. Кристаллическая решетка.
- 1.2 Допустимые операции симметрии для 3D кристаллов.
- 1.3 Решетки Браве. Понятие о центрировках.
- 1.4 Пространственная группа.

2. Структура кристалла.

- 2.1 Основная информация о структуре кристалла.
- 2.2 CIF-файл.
- 2.3 Структурные базы данных.

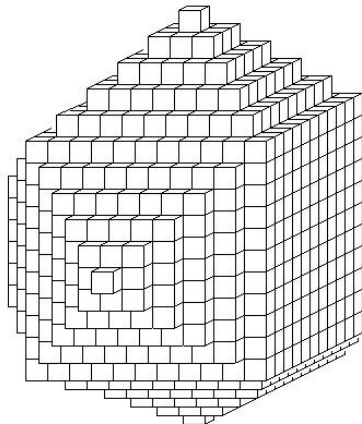
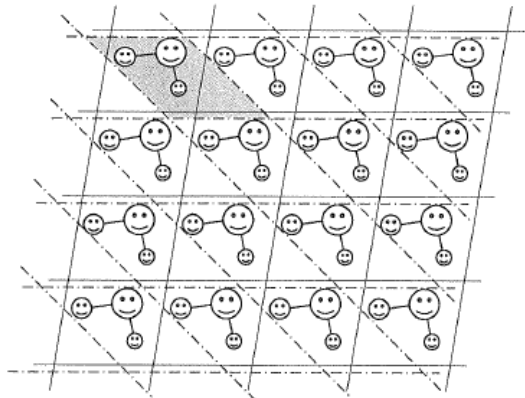
1.1 Трансляционная симметрия.

Кристалл – атомная система, характеризующаяся:

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



Дальний порядок + 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 :

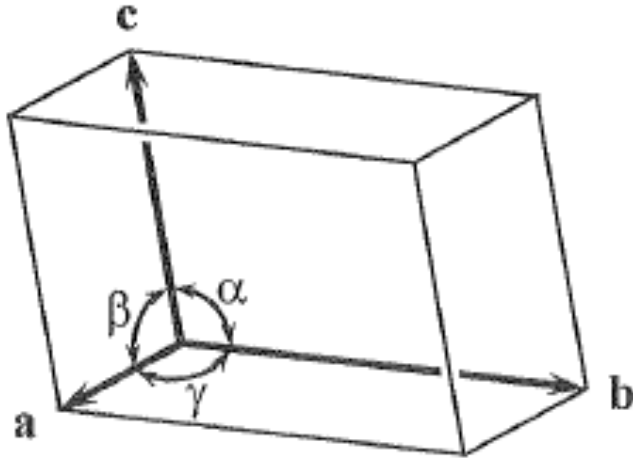
$$T = \{T_{nmp} : \forall n, m, p \in \mathbb{Z}\}$$

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 Прimitivesкая ячейка.



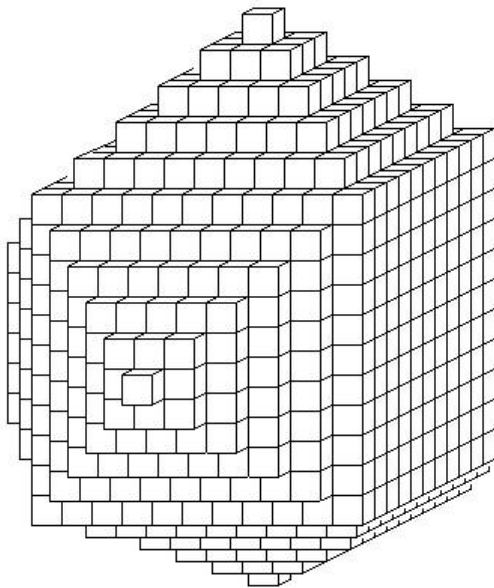
Прimitivesкая ячейка – параллелепипед наименьшего (ненулевого) объема, построенный на трансляционных векторах.

Параметры элементарной ячейки:

длины сторон a , b , c ,

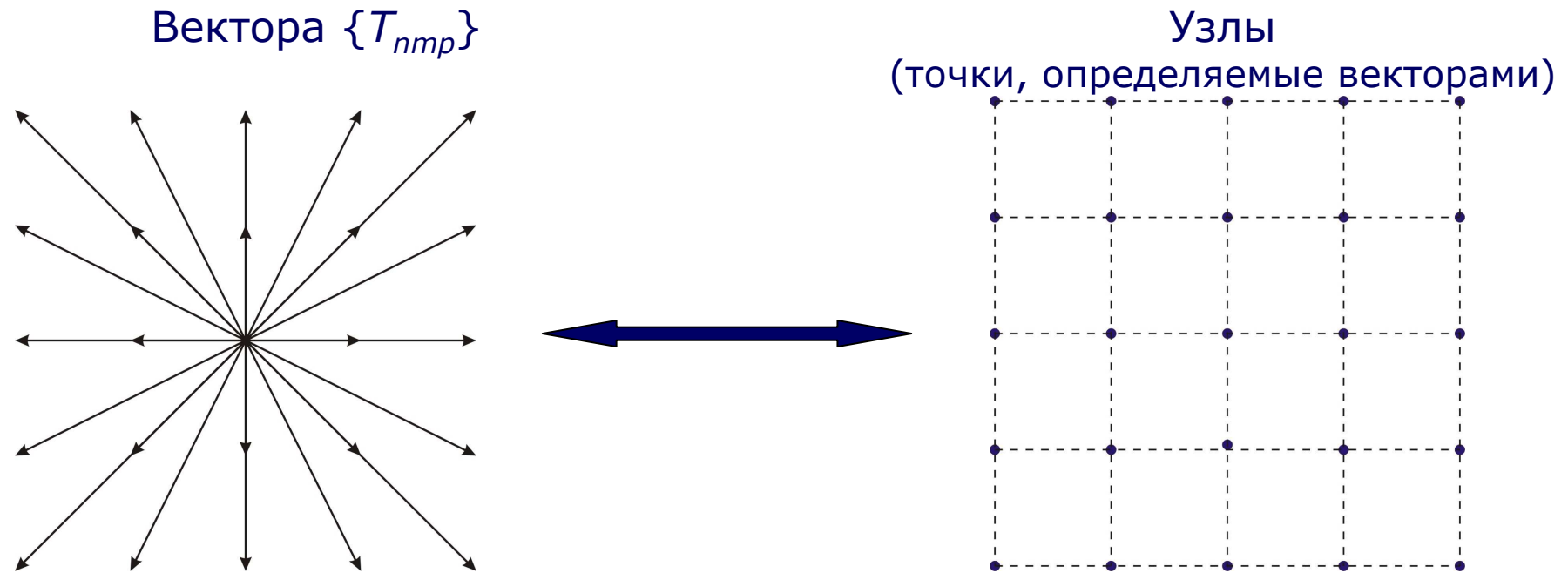
углы α , β , γ .

Трансляция primitivesкой 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

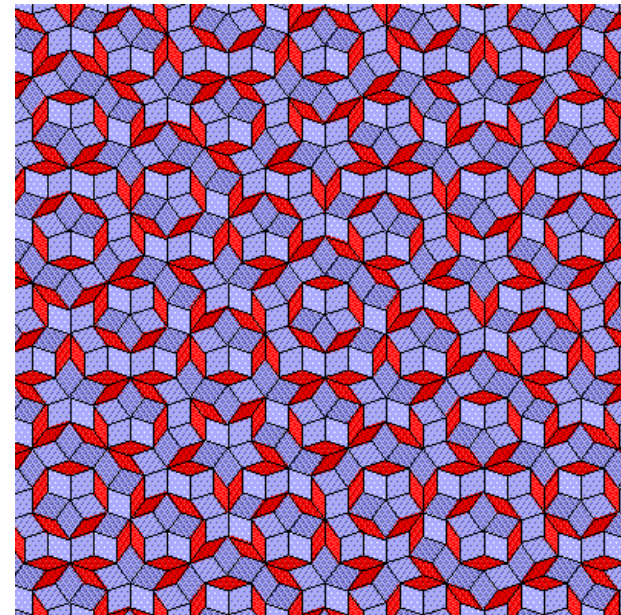
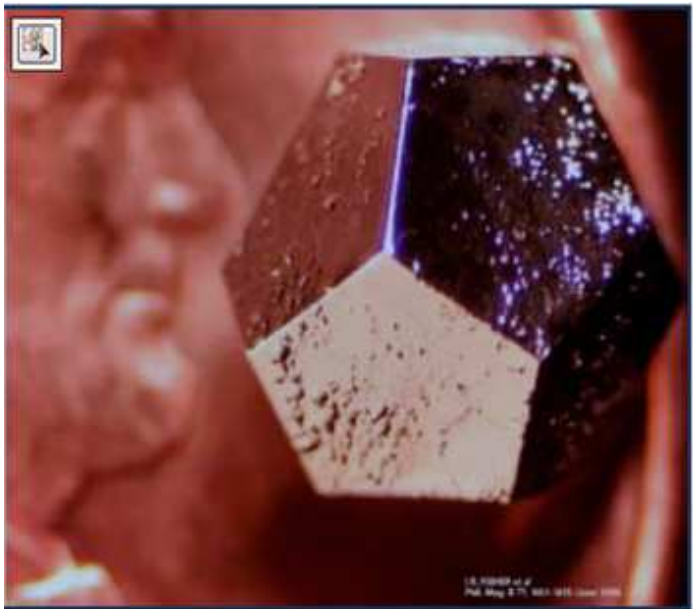
1.2 Допустимые операции симметрии.

Трансляционной симметрии не противоречат:

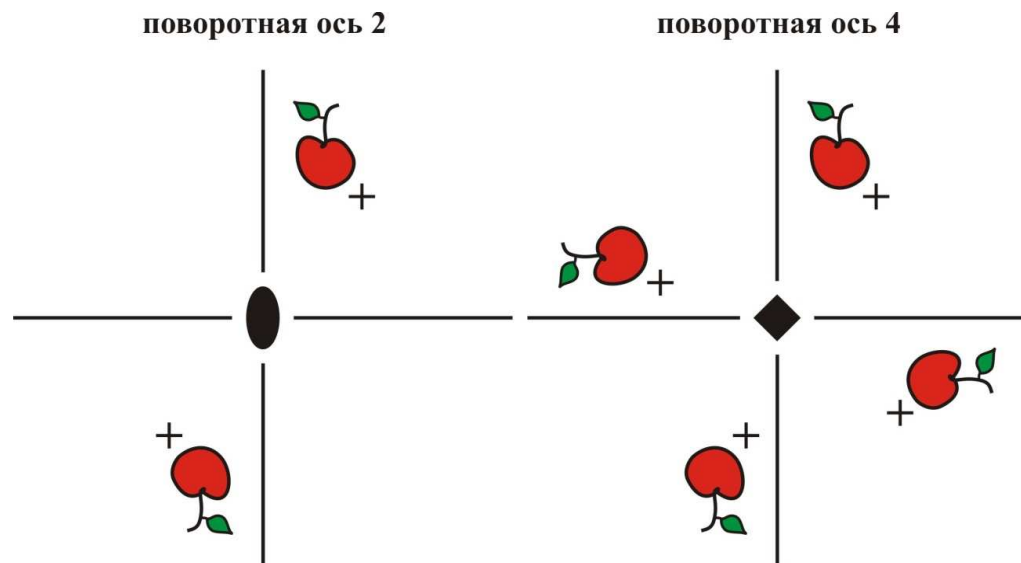
1. Поворотные оси n (или C_n) 1,2,3,4 и 6 порядков.
2. Поворот-инверсионные оси $-n$ (или S_n) 1,2,3,4 и 6 порядков.
3. Плоскости симметрии ($m = -2$)
4. Центр инверсии ($i = -1$)
5. $E =$ ось 1 = единичный элемент

Оси 5-го порядка в кристаллах быть не может!

Ось 5 = отсутствие трансляционной симметрии = квазикристалл



1.2 Допустимые операции симметрии.

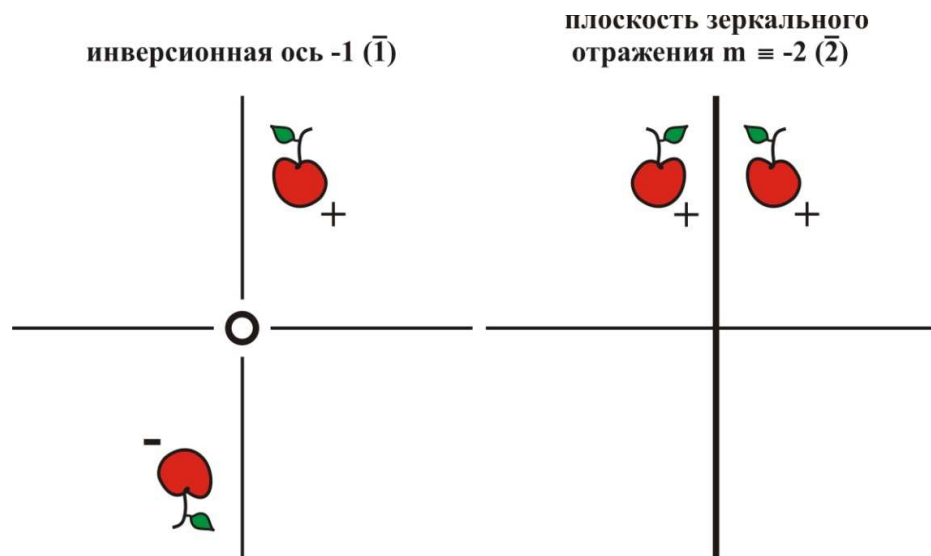


Закрытые элементы симметрии:

как минимум 1 точка системы не изменяет своего положения

Закрытые элементы симметрии:

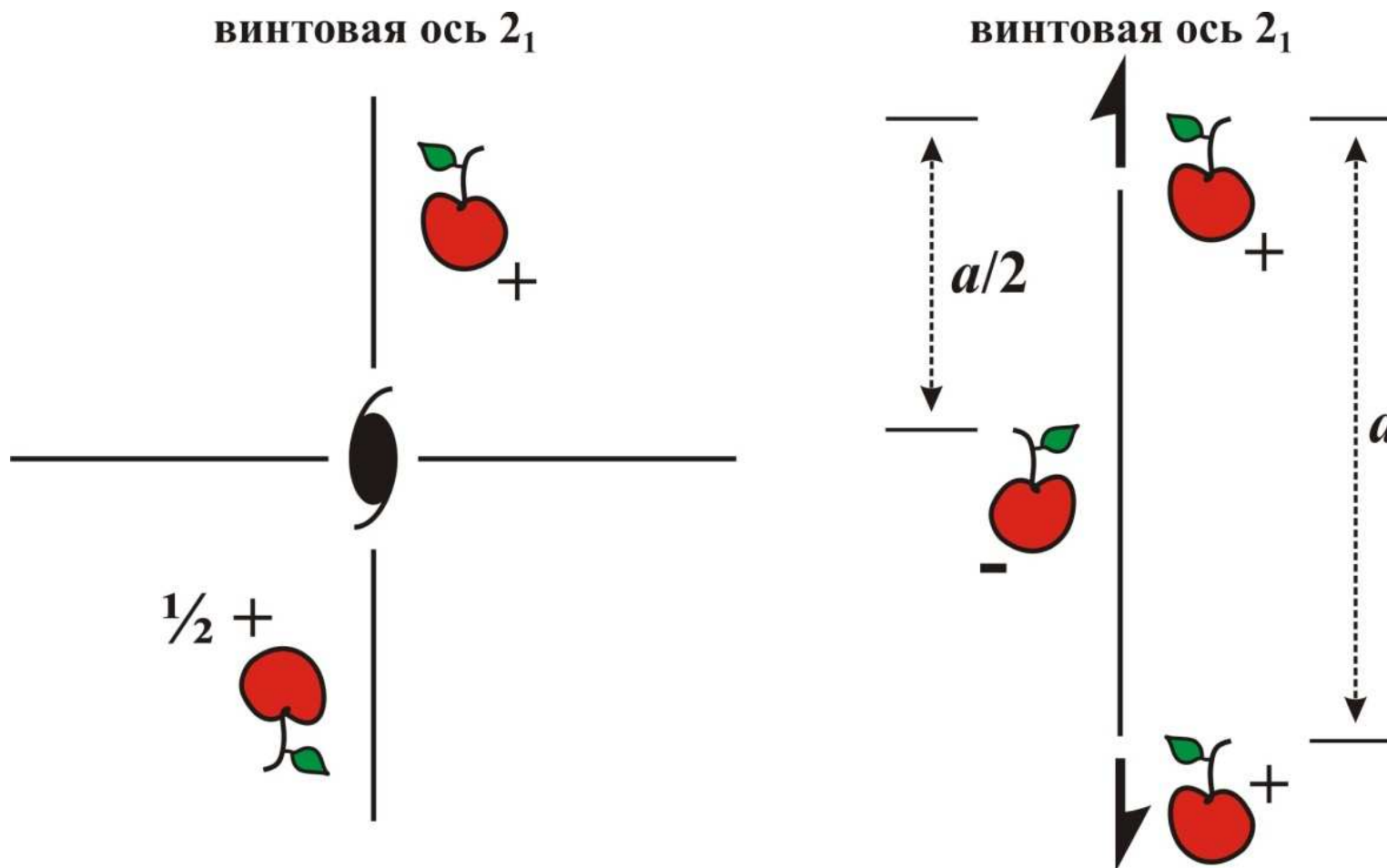
поворотные и поворотно-инверсионные оси



1.2 Допустимые операции симметрии.

Открытые элементы симметрии – изменяют положение все точки.

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

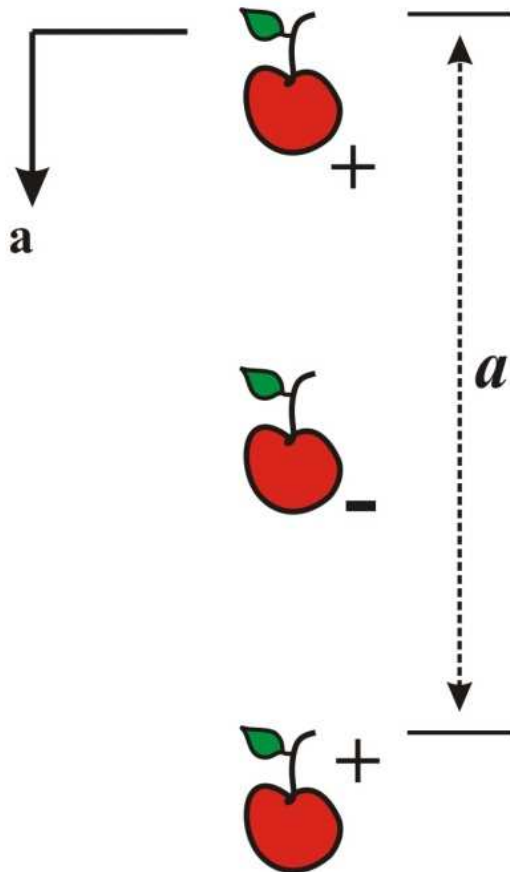


1.2 Допустимые операции симметрии.

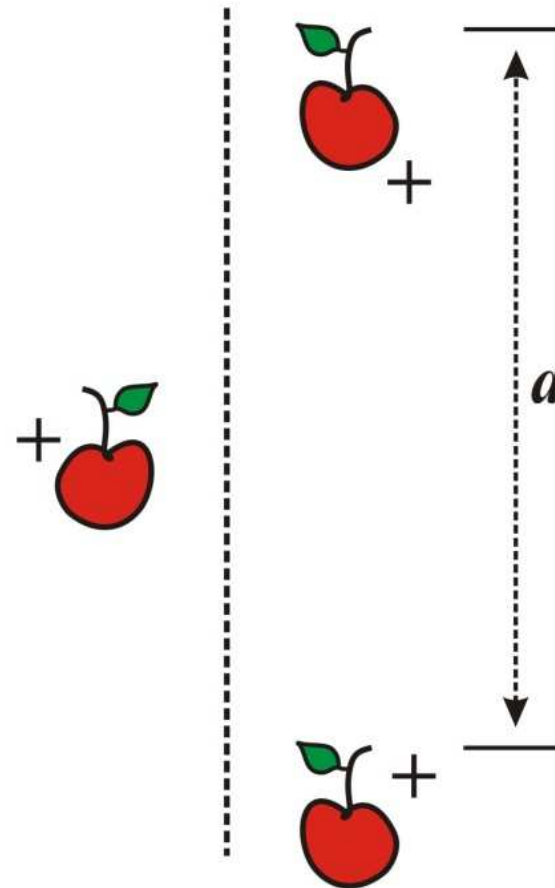
Открытые элементы симметрии – изменяют положение все точки.

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 \mathbf{A} описывает воздействие закрытого элемента симметрии, \mathbf{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:

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

В этом случае используется четырехмерный вектор координат, и:

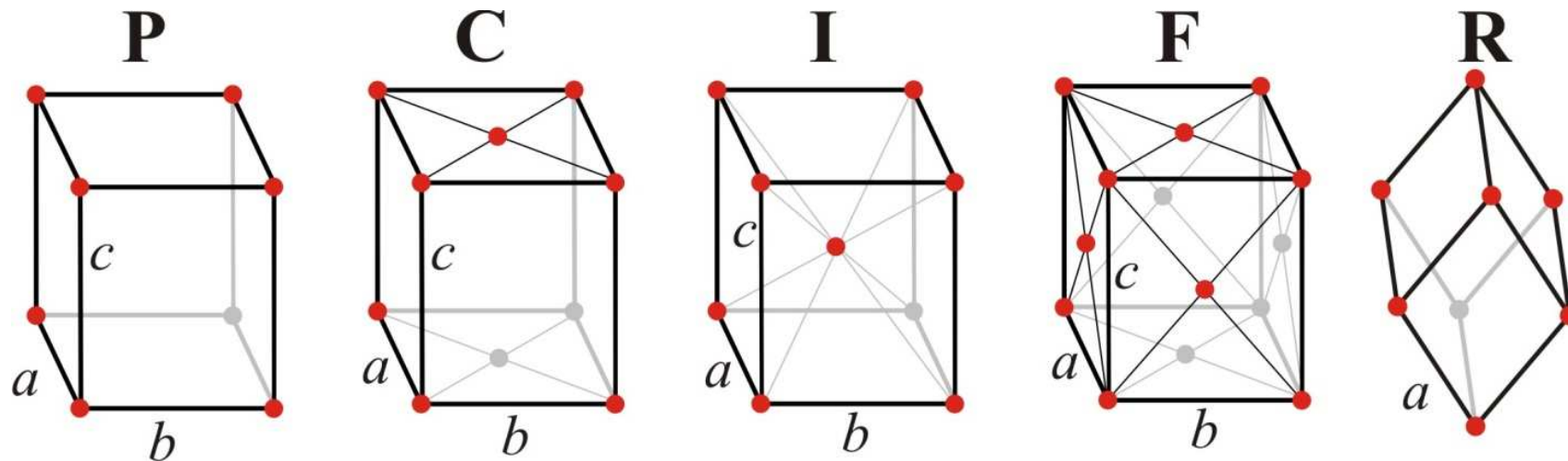
$$\mathbf{r}' = \mathbf{M}\mathbf{r} = \begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{t} \\ \mathbf{0} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & x_t \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & y_t \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & z_t \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}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

Четырехмерное представление используют также для описания модулированных/композиционных структур.

1.3 Решетки Браве

Центрировки – возникают в том случае, когда симметрия примитивной ячейки ниже соответствующей точечной группы решетки

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).

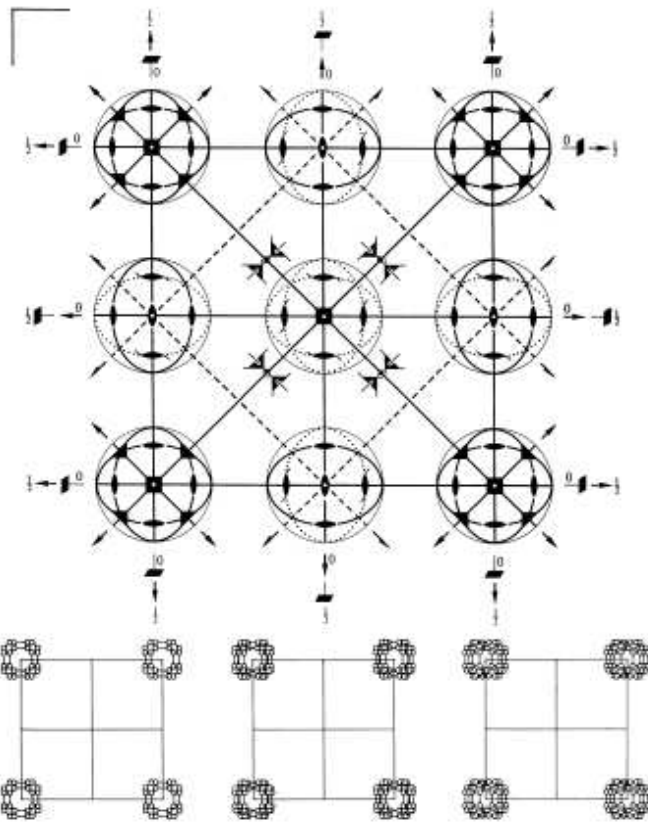
1.3 Решетки Браве

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)

$Pm\bar{3}m$ O_h^1 $m\bar{3}m$ Cubic
No. 221 $P 4/m \bar{3} 2/m$ Patterson 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

48	n	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	m	$\dots m$	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, \bar{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} x, z, \bar{x} 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	l	$m \dots$	$\frac{1}{2}, y, z$ $\bar{z}, \frac{1}{2}, y$ $y, \frac{1}{2}, \bar{z}$ $\frac{1}{2}, \bar{z}, \bar{y}$	$\frac{1}{2}, \bar{y}, z$ $\bar{z}, \frac{1}{2}, \bar{y}$ $\bar{y}, \frac{1}{2}, \bar{z}$ $\frac{1}{2}, \bar{z}, y$	$\frac{1}{2}, y, \bar{z}$ $y, z, \frac{1}{2}$ $y, \frac{1}{2}, z$ $z, y, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \bar{y}, \bar{z}$ $\bar{y}, z, \frac{1}{2}$ $\bar{y}, \frac{1}{2}, z$ $z, \bar{y}, \frac{1}{2}$	$z, \frac{1}{2}, y$ $y, \bar{z}, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, z, \bar{y}$ $\bar{z}, y, \frac{1}{2}$	$z, \frac{1}{2}, \bar{y}$ $\bar{y}, \bar{z}, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, z, y$ $\bar{z}, \bar{y}, \frac{1}{2}$
24	k	$m \dots$	$0, y, z$ $\bar{z}, 0, y$ $y, 0, \bar{z}$ $0, \bar{z}, \bar{y}$	$0, \bar{y}, z$ $\bar{z}, 0, \bar{y}$ $\bar{y}, 0, \bar{z}$ $0, \bar{z}, y$	$0, y, \bar{z}$ $y, z, 0$ $y, 0, z$ $z, y, 0$	$0, \bar{y}, \bar{z}$ $\bar{y}, z, 0$ $\bar{y}, 0, z$ $z, \bar{y}, 0$	$z, 0, y$ $y, \bar{z}, 0$ $0, z, \bar{y}$ $\bar{z}, y, 0$	$z, 0, \bar{y}$ $\bar{y}, \bar{z}, 0$ $0, z, y$ $\bar{z}, \bar{y}, 0$
12	j	$m \cdot m2$	$\frac{1}{2}, y, y$ $\bar{y}, \frac{1}{2}, y$	$\frac{1}{2}, \bar{y}, y$ $\bar{y}, \frac{1}{2}, \bar{y}$	$\frac{1}{2}, y, \bar{y}$ $y, y, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \bar{y}, \bar{y}$ $\bar{y}, y, \frac{1}{2}$	$y, \frac{1}{2}, y$ $y, \bar{y}, \frac{1}{2}$	$y, \frac{1}{2}, \bar{y}$ $\bar{y}, \bar{y}, \frac{1}{2}$
12	i	$m \cdot m2$	$0, y, y$ $\bar{y}, 0, y$	$0, \bar{y}, y$ $\bar{y}, 0, \bar{y}$	$0, y, \bar{y}$ $y, y, 0$	$0, \bar{y}, \bar{y}$ $\bar{y}, y, 0$	$y, 0, y$ $y, \bar{y}, 0$	$y, 0, \bar{y}$ $\bar{y}, \bar{y}, 0$
12	h	$m m 2 \dots$	$x, \frac{1}{2}, 0$ $\frac{1}{2}, x, 0$	$\bar{x}, \frac{1}{2}, 0$ $\frac{1}{2}, \bar{x}, 0$	$0, x, \frac{1}{2}$ $x, 0, \frac{1}{2}$	$0, \bar{x}, \frac{1}{2}$ $\bar{x}, 0, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, 0, x$ $0, \frac{1}{2}, \bar{x}$	$\frac{1}{2}, 0, \bar{x}$ $0, \frac{1}{2}, x$
8	g	$\cdot 3 m$	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} x, \bar{x}, x	x, \bar{x}, \bar{x} x, \bar{x}, x	\bar{x}, \bar{x}, x \bar{x}, \bar{x}, x
6	f	$4 m \cdot m$	$x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\bar{x}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, x, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \bar{x}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, x$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{x}$
6	e	$4 m \cdot m$	$x, 0, 0$	$\bar{x}, 0, 0$	$0, x, 0$	$0, \bar{x}, 0$	$0, 0, x$	$0, 0, \bar{x}$
3	d	$4/m m \cdot m$	$\frac{1}{2}, 0, 0$	$0, \frac{1}{2}, 0$	$0, 0, \frac{1}{2}$			
3	c	$4/m m \cdot m$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$			
1	b	$m \bar{3} m$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$					
1	a	$m \bar{3} m$	$0, 0, 0$					

Название пространственной группы – краткое описание элементов симметрии

$P6am \quad Pm\bar{3}m \quad C2/m$

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

CRYSCON [La8P5C2_313.cco]

File Input Diffraction Settings Window Help

File: C:\data\chizhov\rpc\calc\La8P5C2_313.cco

LaCP

Symmetry - Custom: P 1

a 7.7679 b 7.7679 c 7.7679 alpha 109.471 beta 109.471 gamma 109.471

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

Selected Atom: ORTEP 10, U_{iso} = 0.000000, No vector

Transform

Symmetry Help Cancel Transform

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 (Å): 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

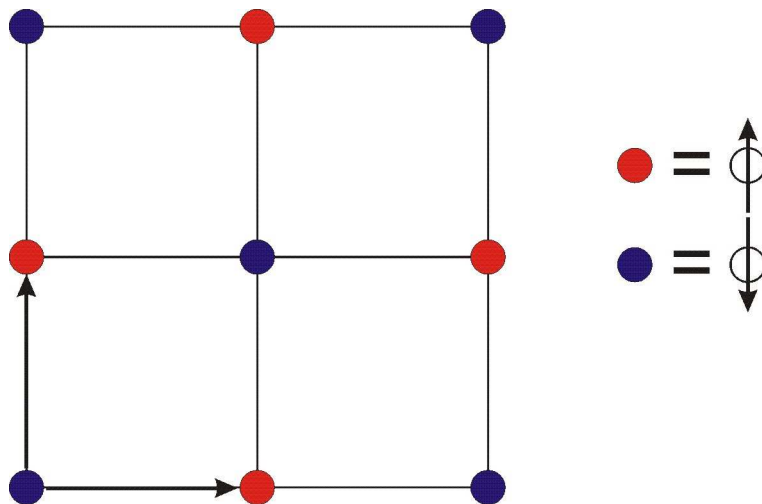
Invert Matrix

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

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

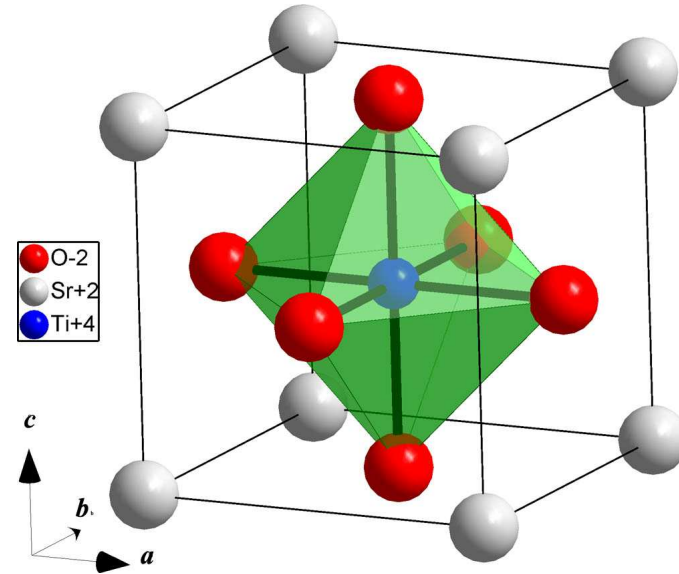
2. Кубическая сингония $Pm\bar{3}m$

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 = $3/48 = 1/16$.

2.2 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:

The screenshot displays the FindIt Search ICSD interface. The main window is titled "Search ICSD" and contains a periodic table with several elements highlighted in red, indicating they are selected. The selected elements are: H, D, T, MET, TRM, NOM, TRU, ALE, CHA, B, C, N, O, F, Ne, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn, Fr, Ra, Rf, Ha, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr.

Below the periodic table, there are search options and a search button. The search options include:

- Type: Normal, Exclusive AND, Exclusive OR
- Selected Elements: (Boolean operators are in the upper right. Right click on groups to see contents.)
- AND Element Count: [] to []
- Element Subscript: [] to []
- Oxidation State: [] to []
- Buttons: Add, Clear, << Periodic Table
- Buttons: Reset, Clear Page, Search

The status bar at the bottom of the window shows "Search Screens", "Visual", "12.04.2010", and "1:22".