ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Лекция 2.
Описание кристаллических структур (продолжение)

Симметрия тела или любого другого объекта определяется совокупностью тех преобразований, которые совмещают тело с самим собой (*самосовмещение*).

Операция симметрии – преобразование, при котором объект совмещается сам с собой.

Основные типы симметрических преобразований

Поворот $\alpha = \dfrac{2\pi}{n}$ **1, 2, 3 ...**

(прямая или ось)

n – порядок оси

Зеркальное отражение

(плоскость)

$\boldsymbol{m}$

Инверсия

(точка или центр симметрии)

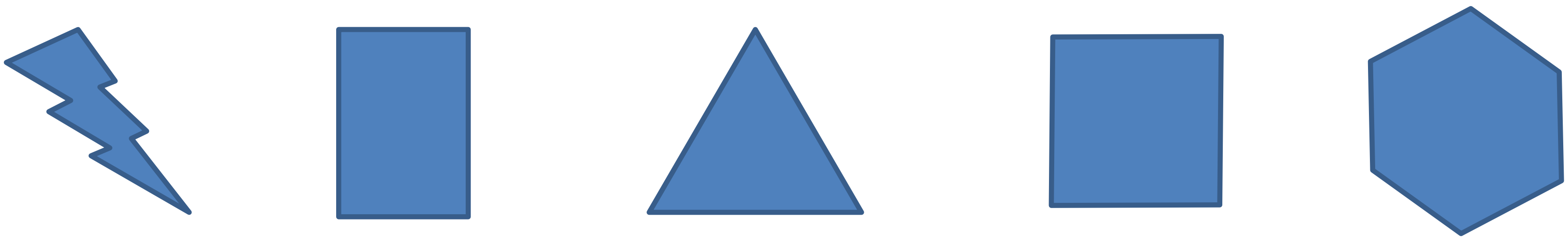
$\bar{\mathbf{1}}$

Трансляция

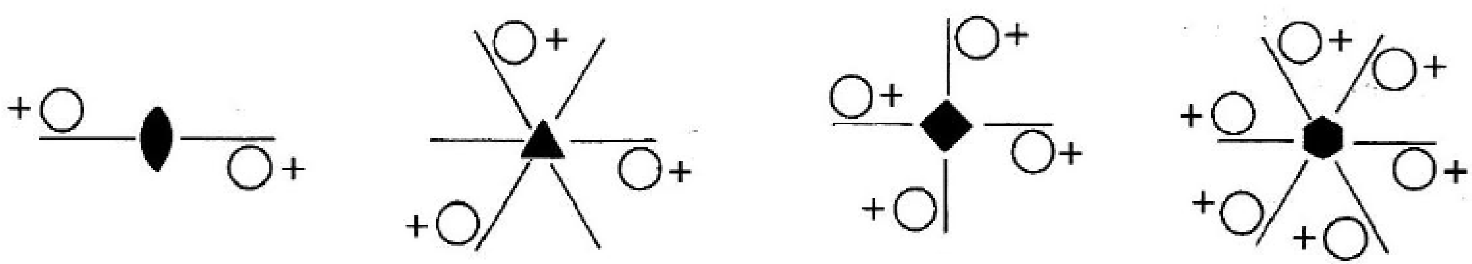
(только для бесконечных сред)

Элемент симметрии – это геометрическое место точек, которые остаются неподвижными при выполнении операции симметрии.

Повороты



1	2	3	4	6
360°	180°	120°	90°	60°



$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \vec{r} \qquad \begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \vec{r}$$

Выбор системы координат

Матрицы преобразования при повороте на угол α в декартовой системе координат вокруг оси:

$\| x$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\alpha & -\sin\alpha \\ 0 & \sin\alpha & \cos\alpha \end{pmatrix}$$

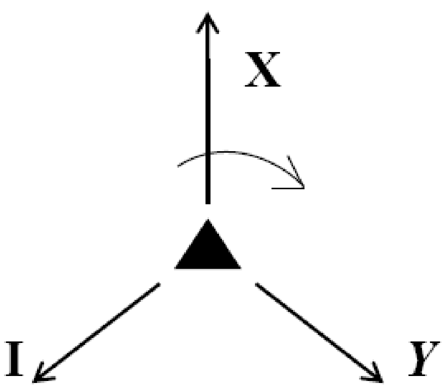
$\| y$

$$\begin{pmatrix} \cos\alpha & 0 & \sin\alpha \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\alpha & 0 & \cos\alpha \end{pmatrix}$$

$\| z$

$$\begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Пример: поворот 3



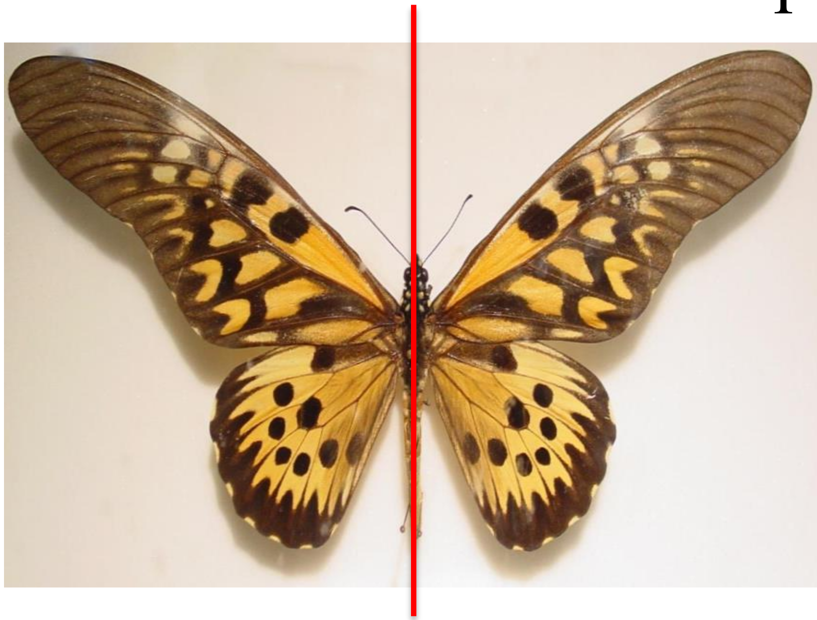
3$\| z$

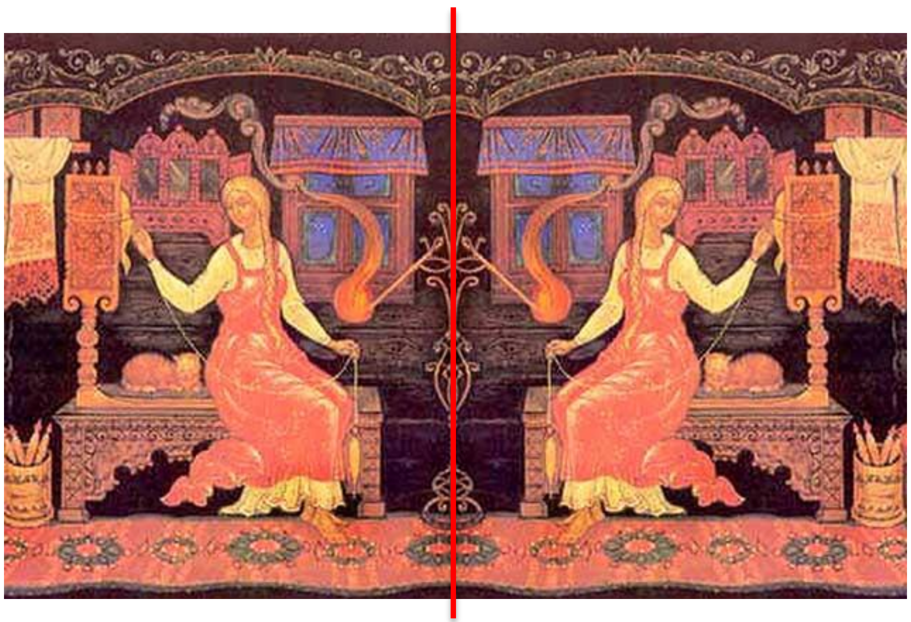
$$\begin{array}{c|cccc} & X & Y & I & Z \\ \hline X & 0 & 1 & 0 & 0 \\ Y & 0 & 0 & 1 & 0 \\ I & 1 & 0 & 0 & 0 \\ Z & 0 & 0 & 0 & 1 \end{array}$$

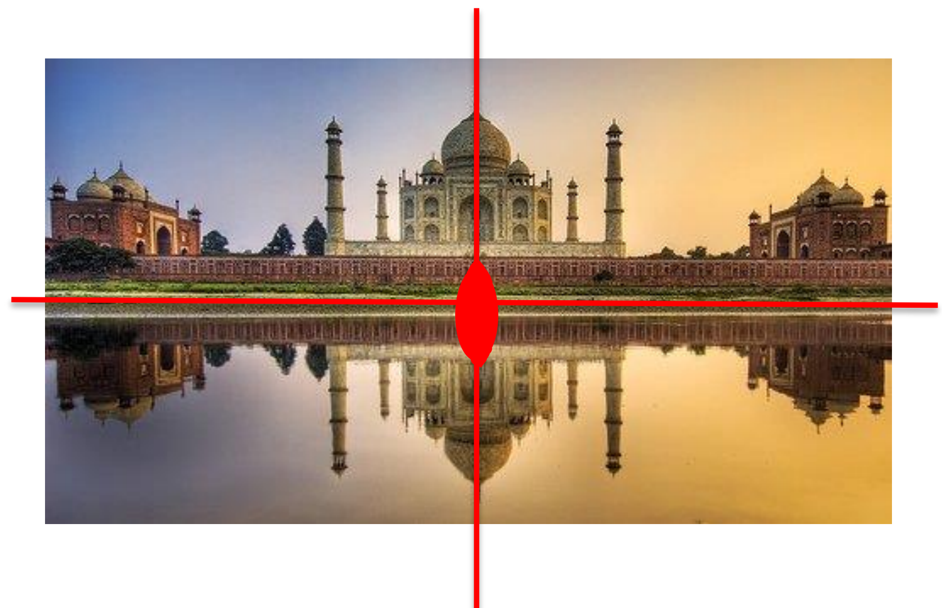
m$\| z$, **m**$\| x$

$$\begin{array}{c|cccc} & X & Y & I & Z \\ \hline X & 1 & 0 & 0 & 0 \\ Y & 0 & 0 & 1 & 0 \\ I & 0 & 1 & 0 & 0 \\ Z & 0 & 0 & 0 & 1 \end{array}$$

Плоскость зеркального отражения



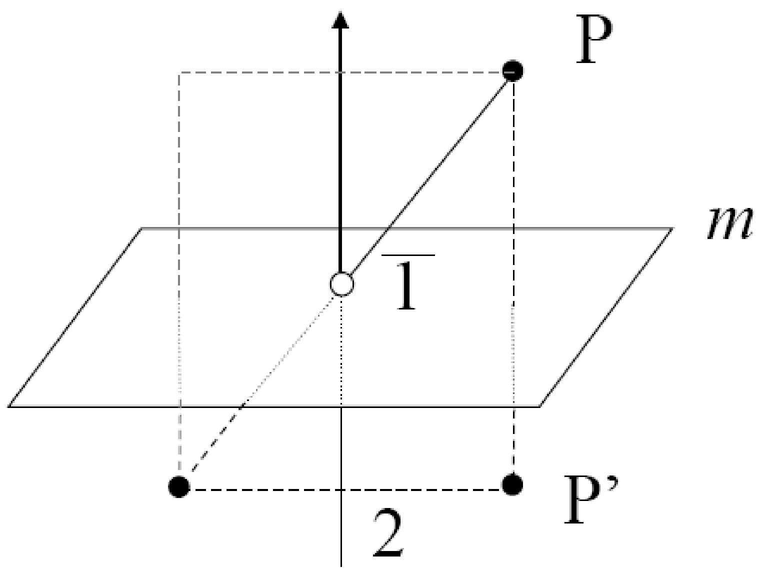




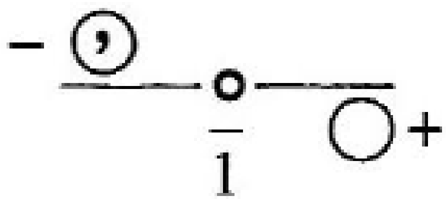
Одновременное применение поворота и инверсии $\Rightarrow$ <u>Инверсионная ось</u> симметрии

Это новый вид симметрии только для четных n

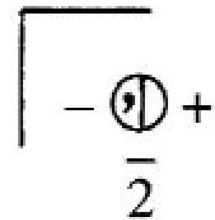
Важный частный случай: $\boxed{\bar{2} \equiv m}$



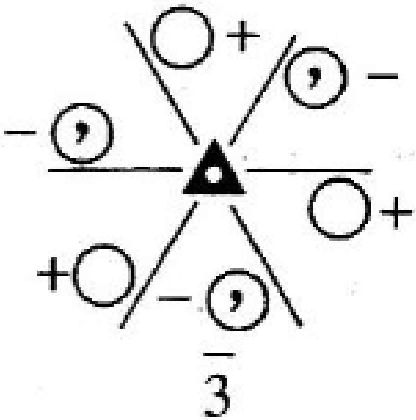
Инверсионные повороты



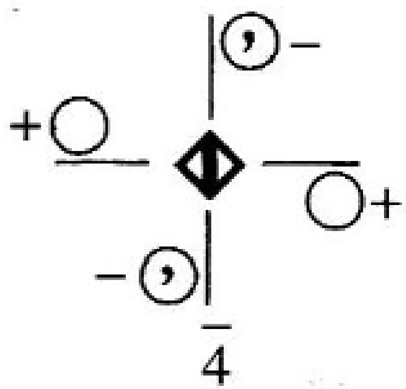
$\bar{1}$



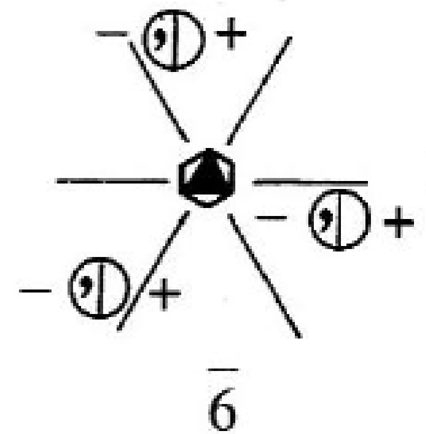
$\bar{2}$



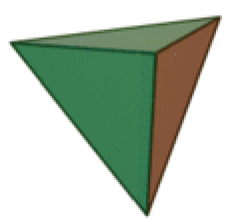
$\bar{3}$

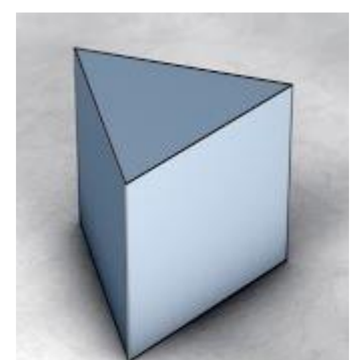


$\bar{4}$



$\bar{6}$





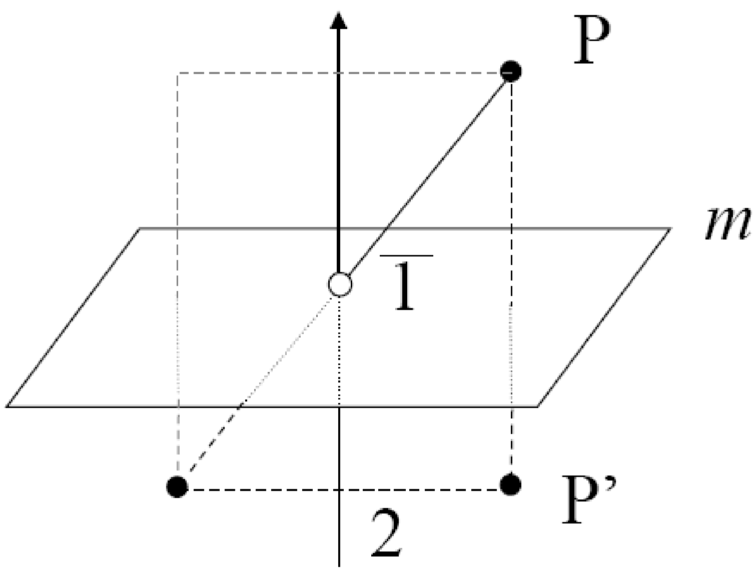
Последовательное применение двух операций симметрии будем называть ***произведением*** операций (или умножением).

Геометрические свойства:

Произведение двух поворотов вокруг осей, пересекающихся в некоторой точке, есть поворот вокруг третьей оси, проходящей через ту же точку.

Произведение двух зеркальных отражений в пересекающихся друг с другом плоскостях эквивалентно повороту, ось которого совпадает с линией пересечения плоскостей, а угол поворота равен удвоенному углу между плоскостями.

Произведение поворотной оси четного порядка и центра инверсии даёт плоскость зеркального отражения.



Ось второго порядка, перпендикулярная к ней плоскость и центр инверсии на их пересечении – взаимно зависимы. Наличие двух элементов автоматически приводит к наличию третьего.

Последовательное применение двух операций симметрии (произведение) – умножение матриц преобразования координат

$$\mathbf{m}_{\perp}\mathbf{z} \times \boldsymbol{i} = \mathbf{2}\parallel \boldsymbol{z}$$

$$\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix} \times \begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

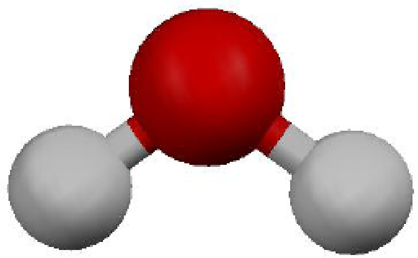
$$\mathbf{2}\parallel \boldsymbol{z} \times \boldsymbol{i} = \mathbf{m}_{\perp}\mathbf{z}$$

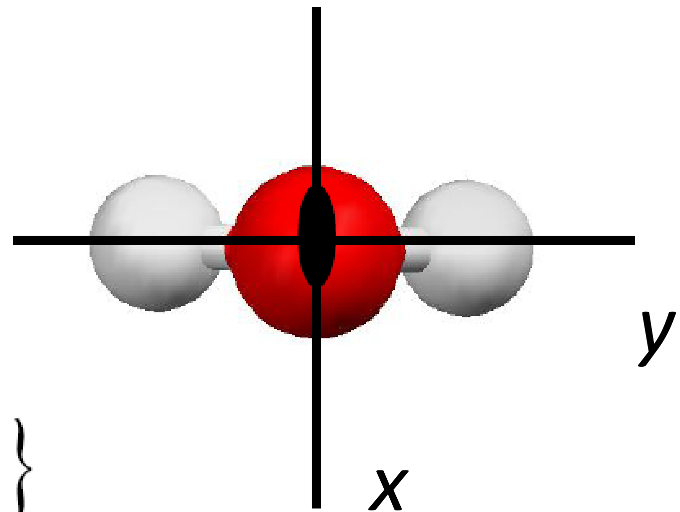
$$\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix} \times \begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix}$$

$$\mathbf{2}\parallel \boldsymbol{z} \times \mathbf{m}_{\perp}\mathbf{z} = \boldsymbol{i}$$

$$\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix} \times \begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix}$$

Пример: молекула воды





$$\{E, m_{\perp x}, m_{\perp y}, 2_z\}$$

(1) *x, y, z* (2) *-x, y, z* (3) *x, -y, z* (4) *-x, -y, z*

Совокупность всех преобразований симметрии данного тела образует группу симметрии

Группа – это совокупность неких операций g_k, удовлетворяющих четырем условиям:

1. Замкнутость (результат произведения любых двух операций совокупности также принадлежит данной совокупности).

   $$g_i \in G,\ g_j \in G,\ g_i \times g_j \in G$$

2. Ассоциативность.

   $$(g_i \times g_j) \times g_k = g_i \times (g_j \times g_k)$$

3. Существование единичного элемента (тождественное преобразование).

   $$e \times g_k = g_k \times e = g_k$$

4. Существование обратного элемента. $g_i \times g_i^{-1} = e$

Пусть G есть некоторая группа. Если из нее можно выделить некоторую совокупность элементов H такую, что она сама тоже составляет группу, то H называют подгруппой группы G.

Группа, для которой G является подгруппой, называется надгруппой группы G.

Если при симметрическом преобразовании хотя бы одна точка тела остается на месте, такая операция симметрии называется закрытой.

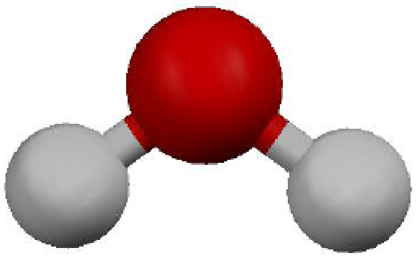
Преобразования, входящие в состав группы симметрии тела конечных размеров, должны быть такими, чтобы по крайней мере одна точка тела оставалась неподвижной при применении любого из этих преобразований

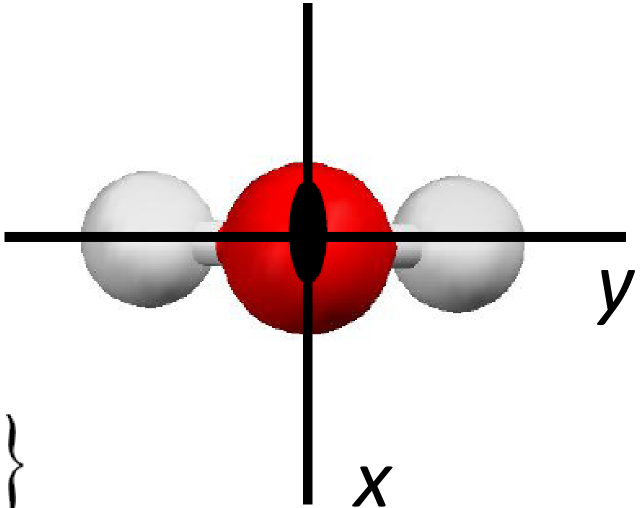
или

все элементы симметрии должны иметь по крайней мере одну общую точку пересечения.

Если все операции симметрии группы являются закрытыми, то такая группа называется точечной (ТГС).

Пример: молекула воды





$mm2$

$\{E, m_{\perp x}, m_{\perp y}, 2_z\}$

(1) x, y, z (2) $-x, y, z$ (3) $x, -y, z$ (4) $-x, -y, z$

Элементы группы, которые являются достаточными для определения группы, называются ***генераторами группы.***

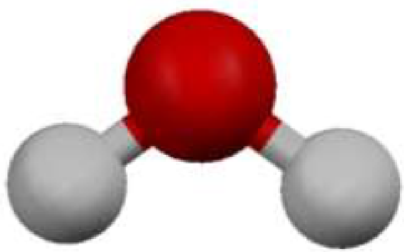
генераторы: $m_{\perp x}$ и 2_z, $m_{\perp x}$ и $m_{\perp y}$, $m_{\perp y}$ и 2_z

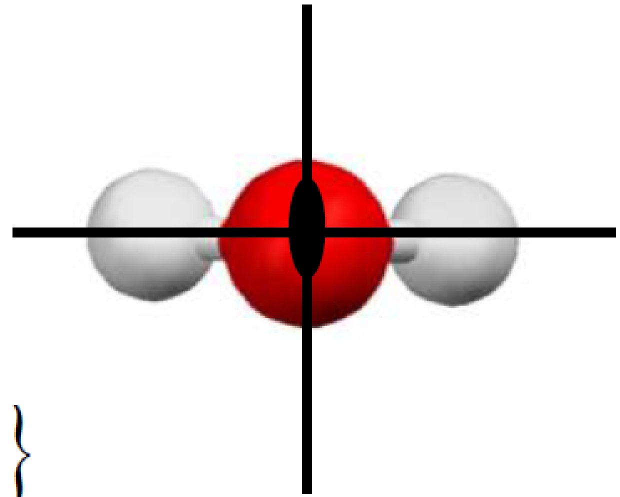
подгруппы: $\{E\}$, $\{E, m_{\perp x}\}$, $\{E, m_{\perp y}\}$, $\{E, 2_z\}$

Если мы действуем всеми операциями симметрии на какую-либо произвольную точку, то мы получаем <u>правильную систему точек</u> (ПСТ) выбранной позиции.
Количество полученных таким образом точек называется <u>кратностью</u> выбранной позиции

<u>Точка общего положения</u> – не лежит ни на каком элементе симметрии.
<u>Точка частного положения</u> – лежит на каком-либо элементе симметрии. Симметрия точки частного положения определяется теми элементами симметрии, которые проходят через эту точку.

Пример: молекула воды





$mm2$

$$\{E, m_{\perp x}, m_{\perp y}, 2_z\}$$

Кратность позиции Симметрия позиции

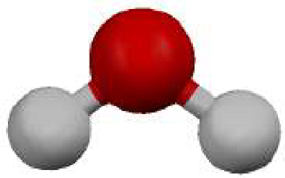
4	*d*	1	(1) *x, y, z*	(2) *-x, y, z*	(3) *x, -y, z*	(4) *-x, -y, z*
2	*c*	*m*	*x, 0, z*	*-x, 0, z*		
2	*b*	*m*	*0, y, z*	*0, -y, z*		
1	*a*	*mm2*	*0, 0, z*			

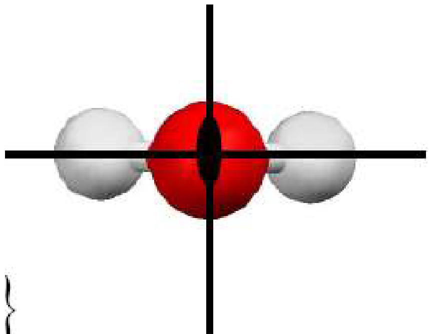
Точки частного положения

Описание структуры:

- Группа симметрии
- Заселенность позиций правильной системы точек (координаты точек симметрически независимой части структуры, asymmetric unit)
- Мера масштаба (для получения расстояний между точками)

Пример: Структура молекулы воды





$mm2$

$\{E, m_{\perp x}, m_{\perp y}, 2_z\}$

Кратность:

(1) x, y, z	(2) $-x, y, z$	(3) $x, -y, z$	(4) $-x, -y, z$	4
$x, 0, z$	$-x, 0, z$			2
$0, y, z$	$0, -y, z$			2
$0, 0, z$				1

O: 0, 0, z
H: 0, y, z

Брутто-формула: 2H : 1O

Точечные группы симметрии

Молекулы

- Для описания симметрии достаточно ТГС;
- Нет ограничений на порядок поворотных осей и, следовательно, на число возможных ТГС

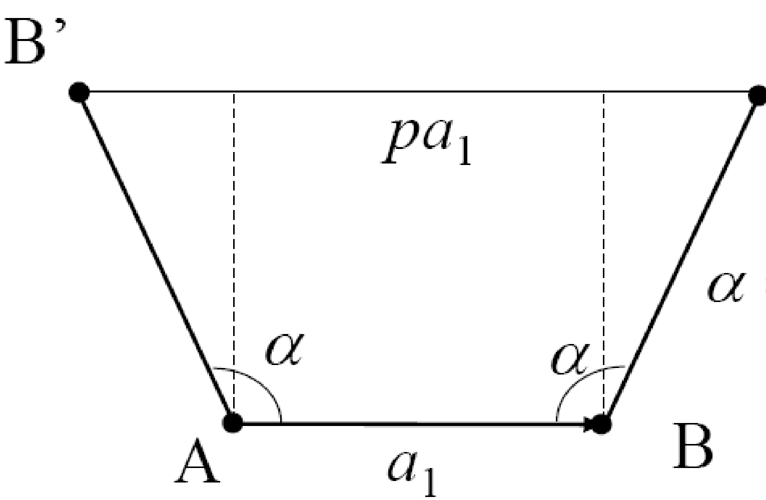
Кристаллы

- Для описания симметрии недостаточно ТГС;
- Ограничения на порядок поворотных осей, совместимых с трансляционной симметрией (2, 3, 4, 6) и, следовательно, на число возможных ТГС (32 для трехмерных структур)

Бесконечная кристаллическая решетка может быть инвариантна лишь относительно следующих точечных операций симметрии:

- инверсии;
- отражения в плоскости;
- поворотов 2, 3, 4 и 6 порядков;
- операций, являющихся сочетаниями перечисленных.

Доказательство Нигли:



$$\alpha = \frac{2\pi}{n}$$

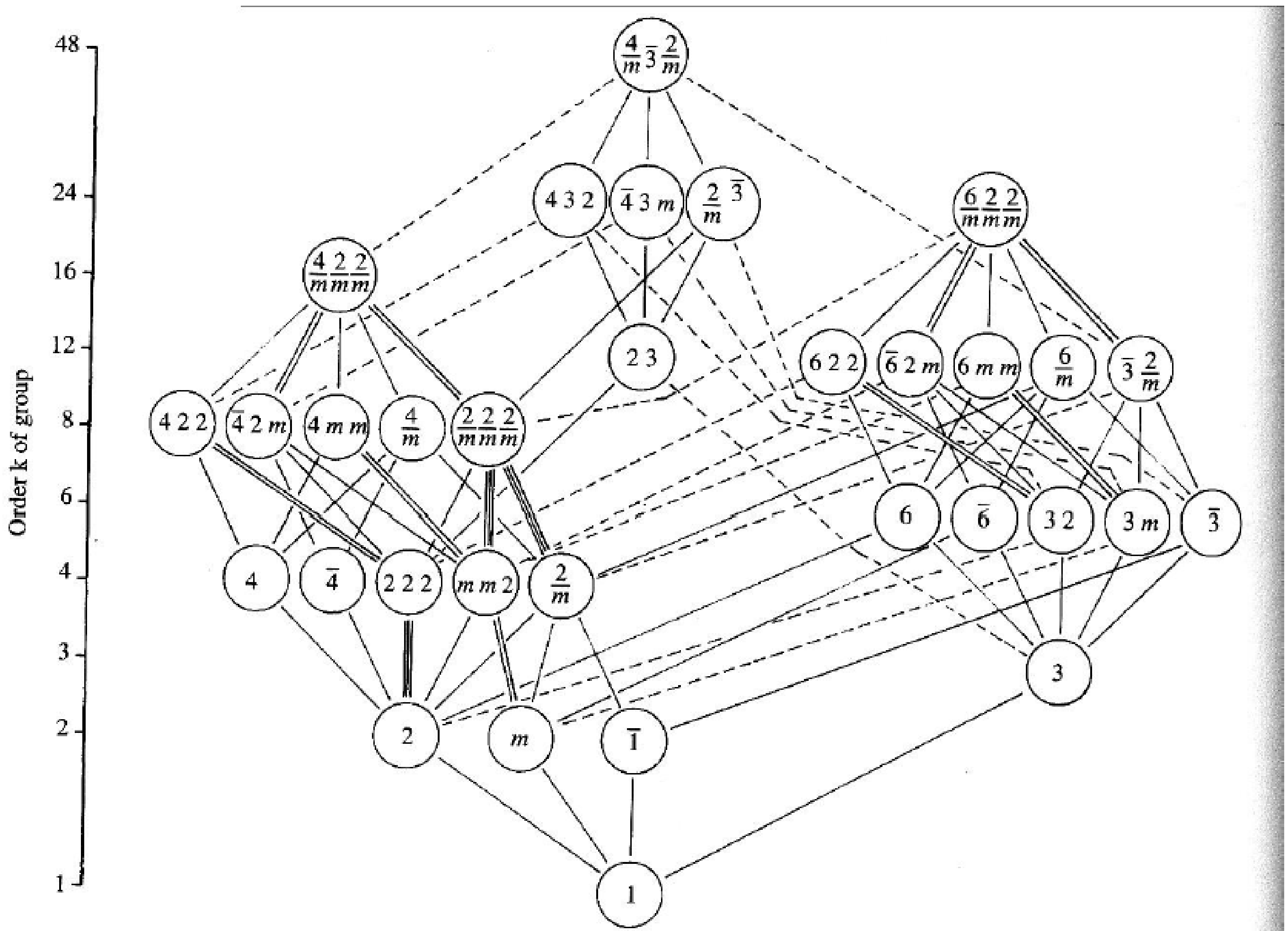
A и B – следы двух ближайших осей вращения.

$$pa_1 = a_1 + 2a_1 \sin\left(\alpha - \frac{\pi}{2}\right)$$

$$\cos\alpha = \frac{1-p}{2}$$

$p = 3$	**2**
$p = 2$	**3**
$p = 1$	**4**
$p = 0$	**6**
$p = -1$	**1**

Точечные группы симметрии, которые содержат только совместимые с трансляционной симметрией закрытые операции симметрии, называют ***кристаллографическими точечными группами симметрии***.



Таких точечных групп 32.

Трансляционная симметрия

Одномерная	Бесконечные цепи (бордюры) $\vec{T} = n\vec{a}$	$n \in Z$
Двумерная	Бесконечные слои $\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b}$	$u, v \in Z$
Трехмерная	Кристаллические структуры $\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$	$u, v, w \in Z$

Множество векторов $\vec{T}$ образуют группу, если в качестве умножения принять геометрическое сложение векторов.

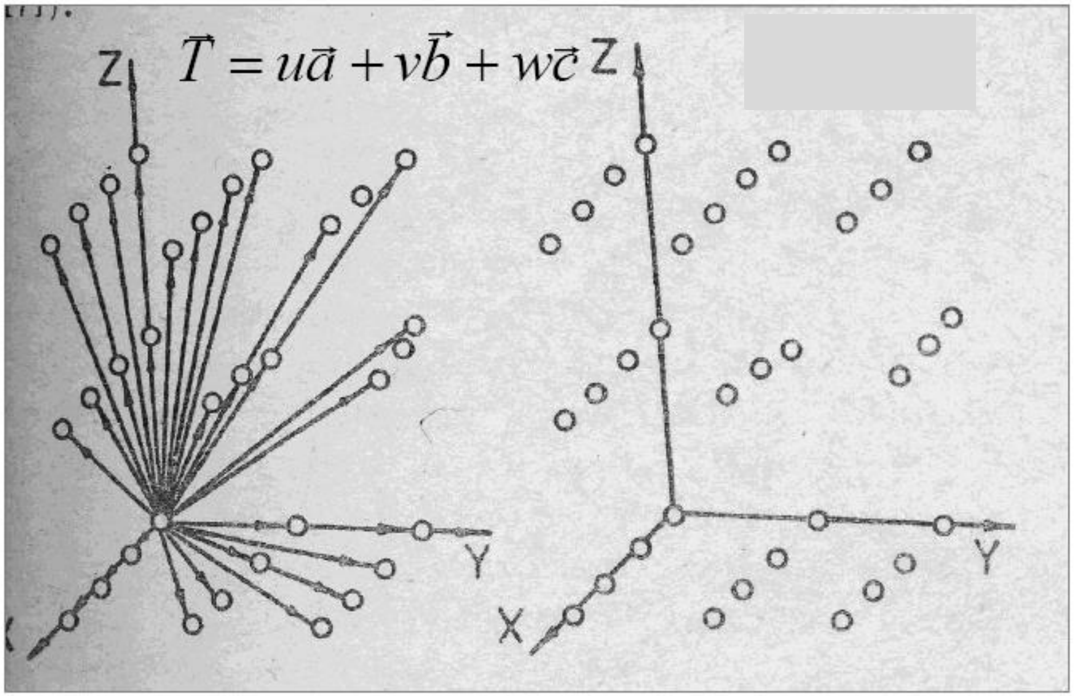
$e = \vec{0}$

Обратный элемент: $\vec{t}^{\,-1} = -\vec{t}$

Множество векторов трансляций, совмещающих структуру саму с собой, образуют ***группу трансляций*** (ГТ) данной структуры.

Число элементов группы трансляции бесконечно. Генераторами ГТ являются вектора ***элементарных трансляций***.

Правильную систему точек группы трансляций называют ***решеткой Бравэ*** кристаллической структуры.



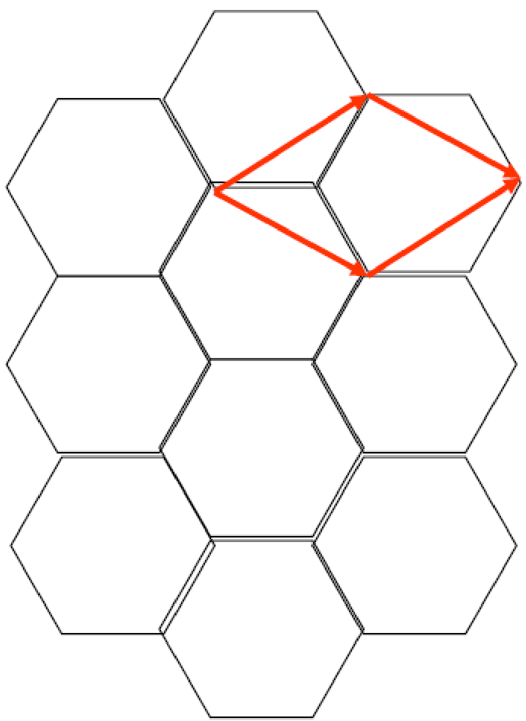
Точки решетки Бравэ имеют абсолютно одинаковый пространственный порядок и ориентацию, независимо от того, какую точку мы принимаем за исходную.

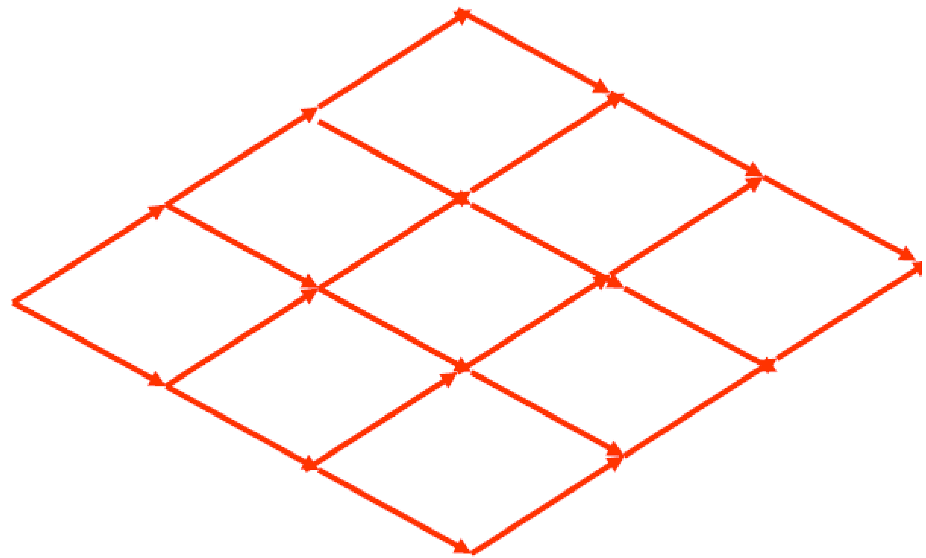
Узел решетки Бравэ – математическая абстракция. В узлы решетки можно поместить материальные точки или одинаковые шарики.

$$\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

u, *v*, *w* – любые целые числа

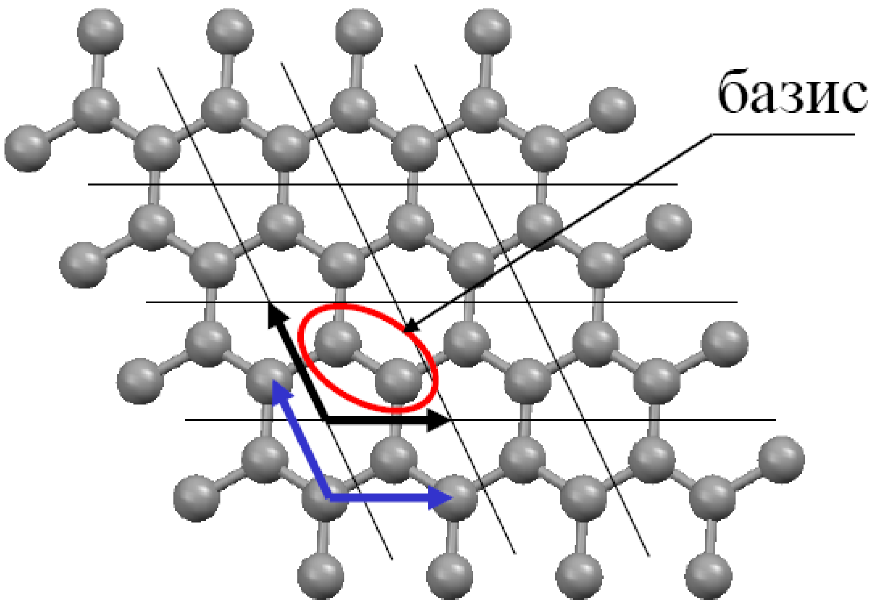
Структура

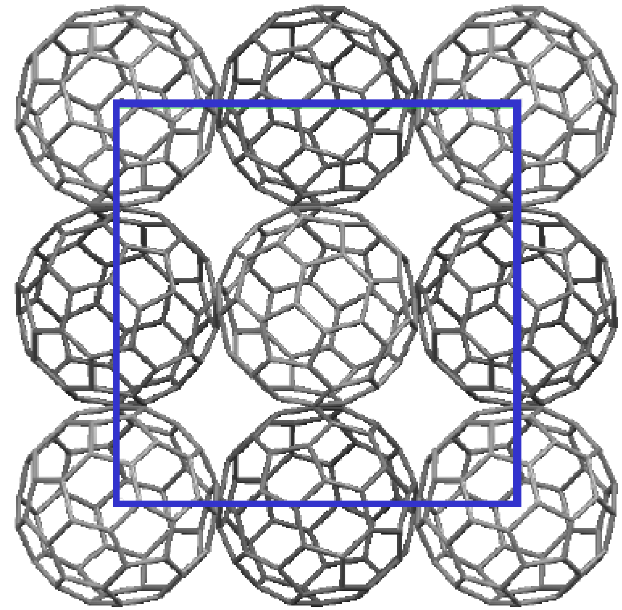




Решетка Бравэ

Фрагмент структуры, из которого можно получить всю структуру, подвергнув фрагмент трансляциям решетки Бравэ, называется ***базисом***.





Для того, чтобы однозначно описать кристаллическую структуру необходимо и достаточно указать решетку Бравэ и координаты всех точек базиса в системе координат, связанной с решеткой Бравэ.

Координаты базиса для примера слева:
а) **1: (0, 0); 2: (2/3, 1/3)**; б) **1: (1/3, 2/3); 2: (2/3, 1/3)** – разный выбор начала координат

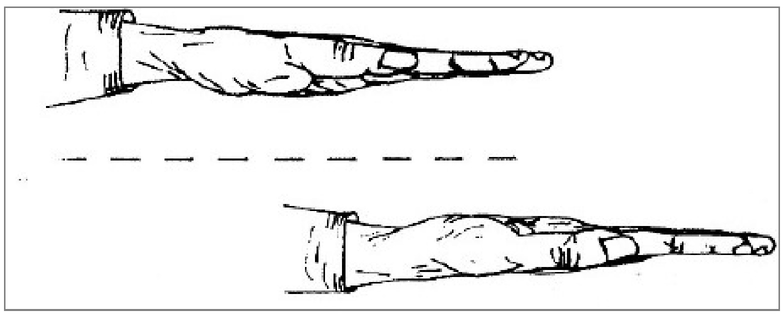
Сочетание трансляции с плоскостями и осями симметрии дает новые виды симметрии – плоскости скользящего отражения и винтовые оси симметрии

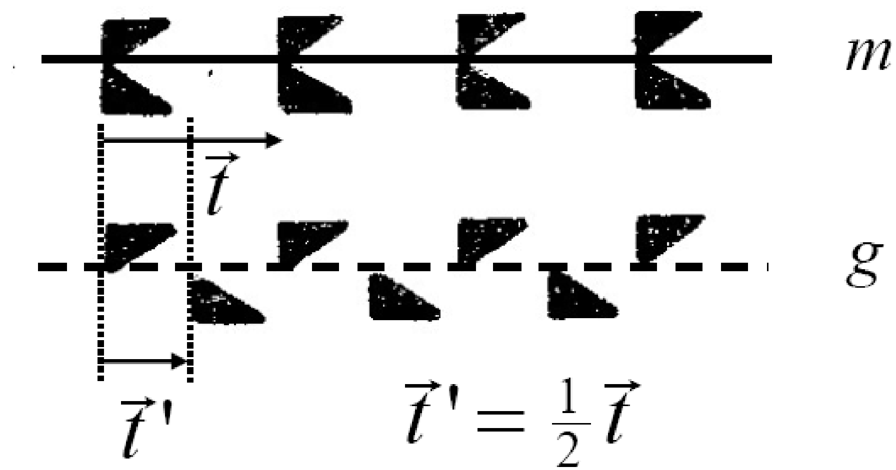
Операции симметрии, которые не оставляют неподвижными ни одной точки пространства, называют ***открытыми операциями симметрии***.

Открытые операции симметрии:
трансляция,
скользящее отражение,
винтовой поворот

Плоскости скользящего отражения

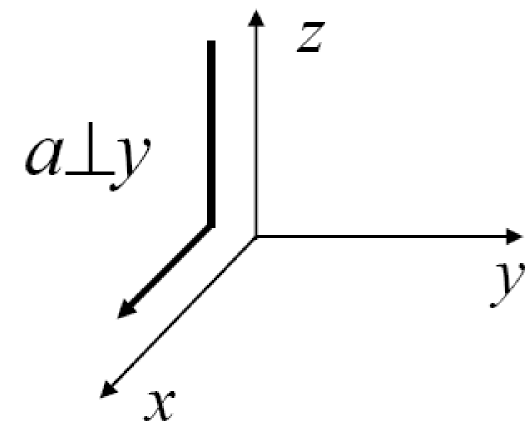
Скользящее отражение – это операция симметрии, включающая зеркальное отражение в плоскости с одновременной трансляцией в направлении, параллельном данной плоскости.



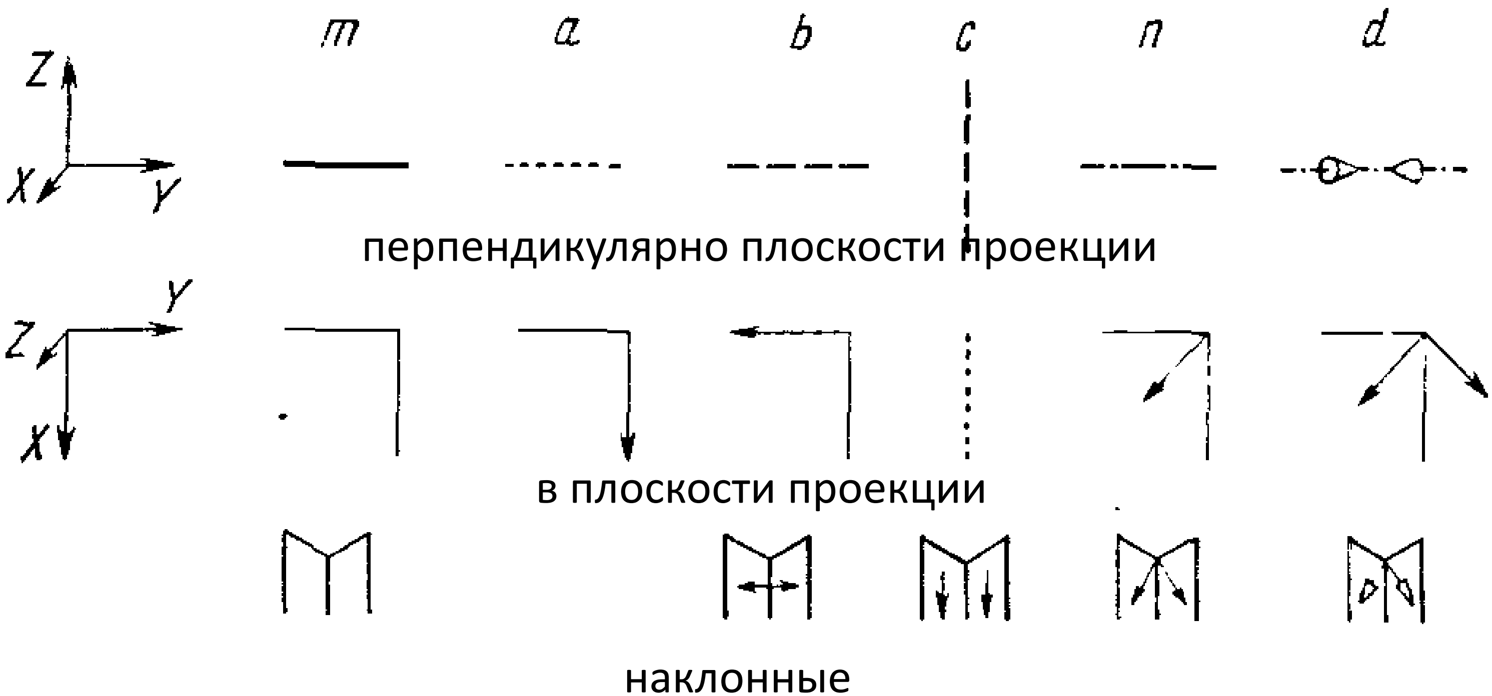


$\vec{t}\,'$ - вектор частичной трансляции.

Тип плоскости	Вектор частичной трансляции
a	$\frac{1}{2}\vec{a}$
b	$\frac{1}{2}\vec{b}$
c	$\frac{1}{2}\vec{c}$
n	$\frac{1}{2}(\vec{b}+\vec{c})$ или $\frac{1}{2}(\vec{a}+\vec{b})$ или $\frac{1}{2}(\vec{c}+\vec{a})$
d (алмазные)	$\frac{1}{4}(\vec{b}+\vec{c})$ или $\frac{1}{4}(\vec{a}+\vec{b})$ или $\frac{1}{4}(\vec{c}+\vec{a})$

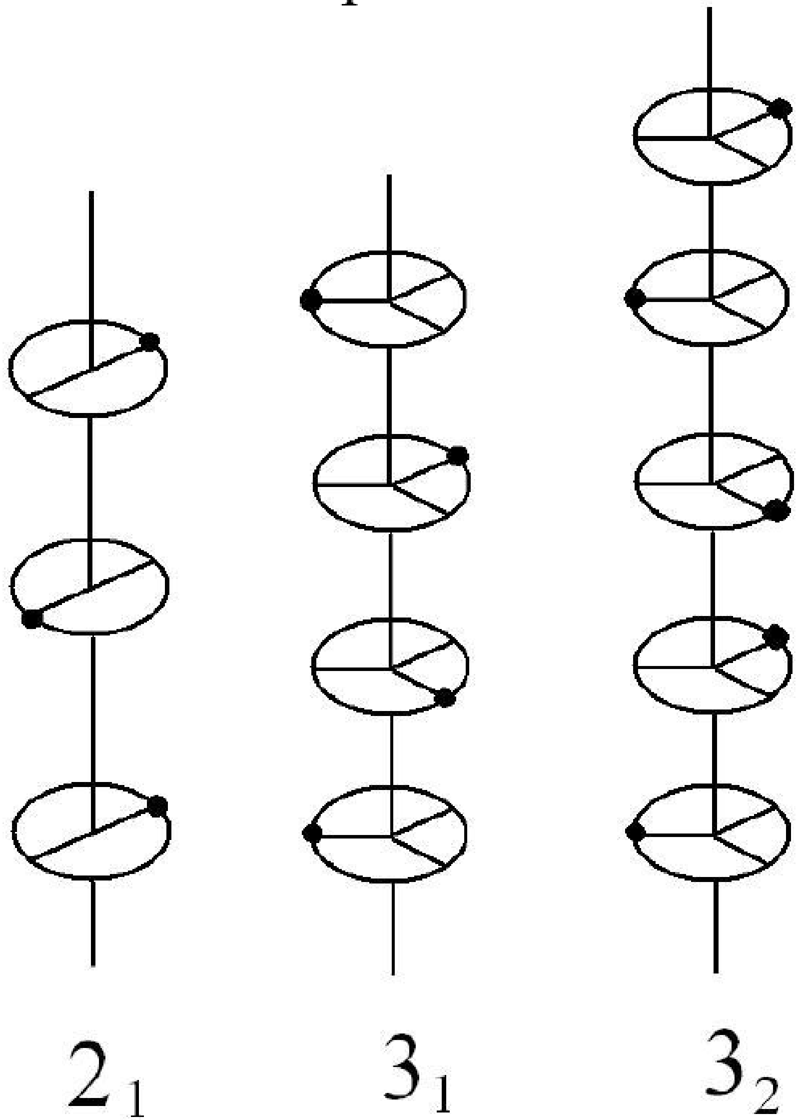


Изображение плоскостей симметрии



Винтовые оси симметрии

Винтовой поворот – это операция симметрии, включающая поворот вокруг оси с одновременным сдвигом вдоль той же оси.



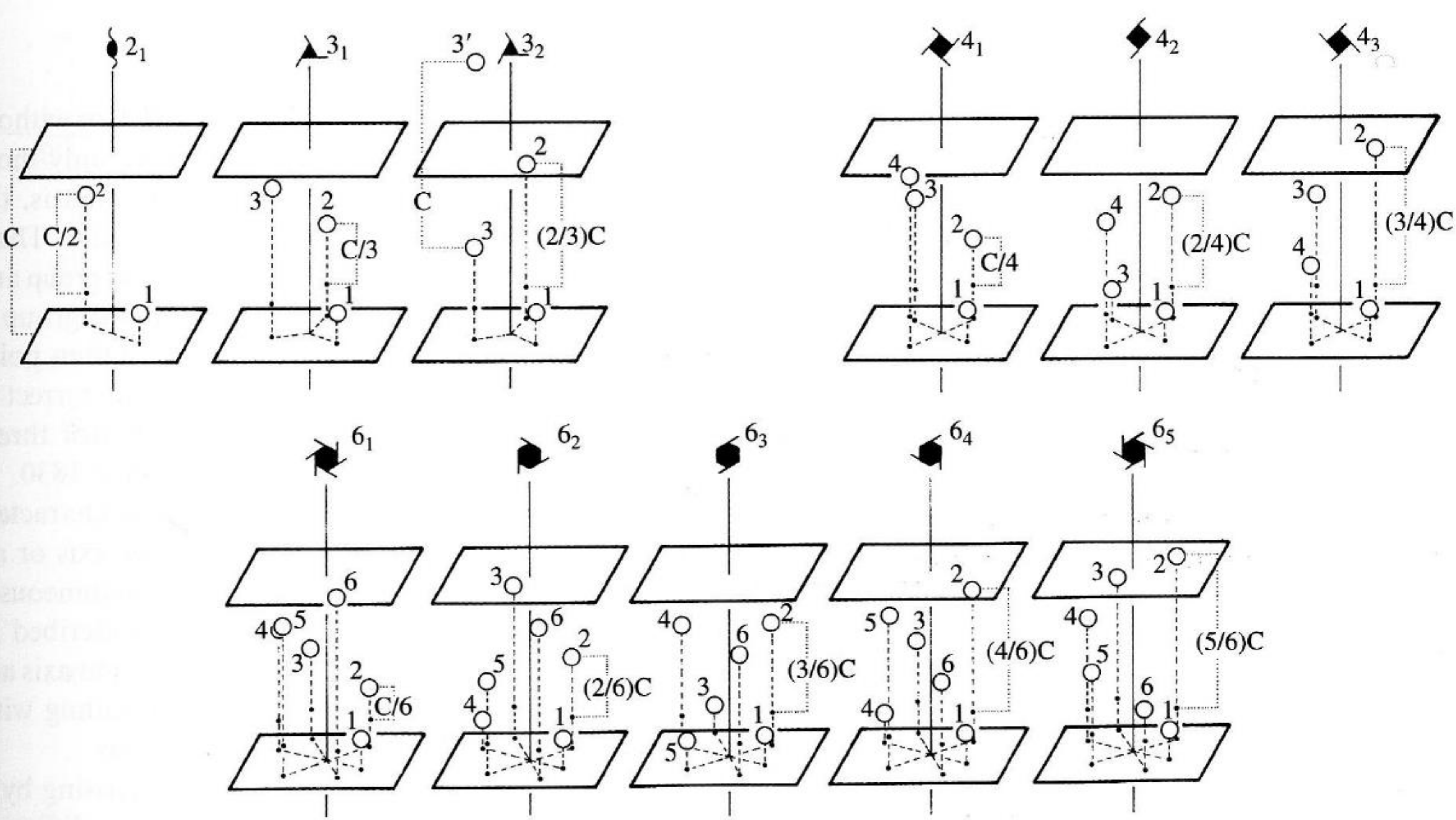
$$n_m$$

$$n = \frac{360}{\alpha}$$

порядок оси

$$\frac{m}{n}t$$

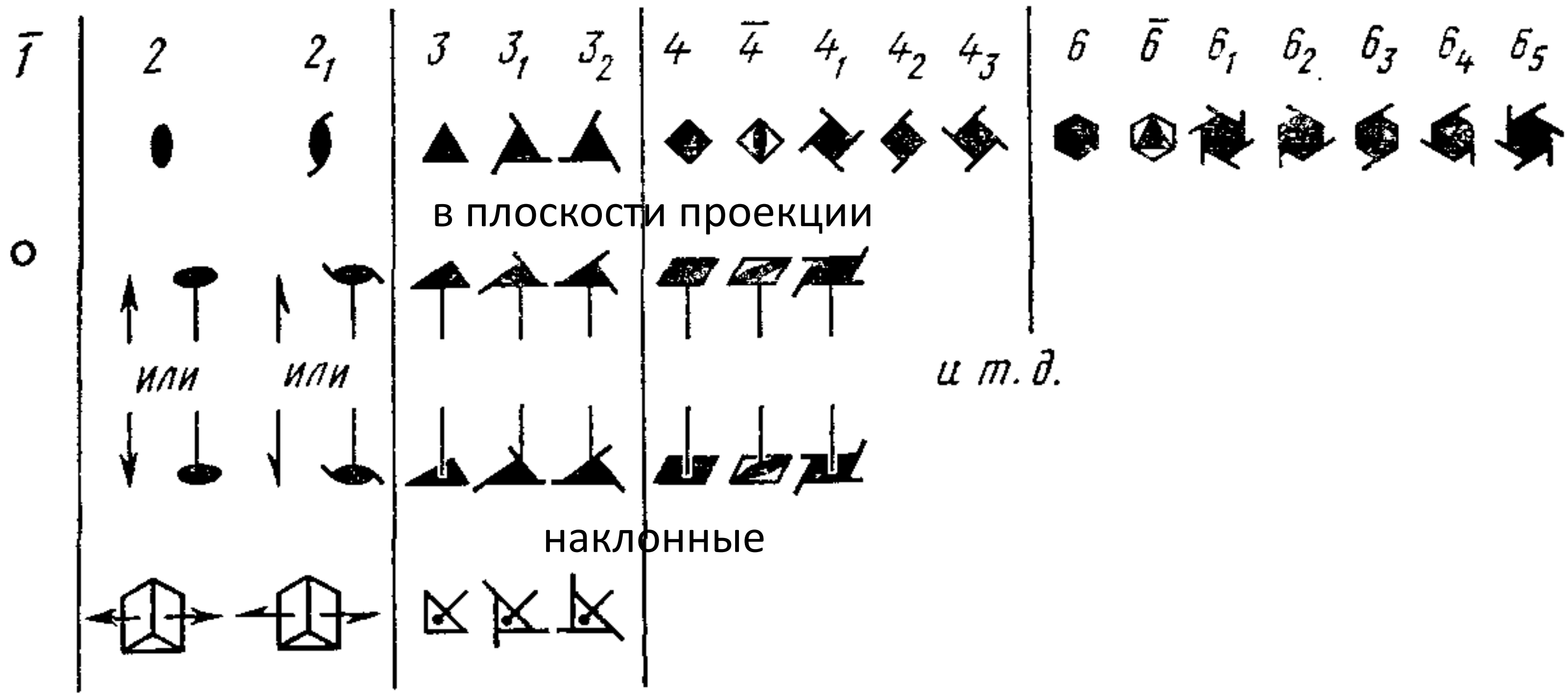
Вектор трансляции



2_1
C
C/2
3_1
C/3
$3'$
3_2
C
(2/3)C
4_1
C/4
4_2
(2/4)C
4_3
(3/4)C
6_1
C/6
6_2
(2/6)C
6_3
(3/6)C
6_4
(4/6)C
6_5
(5/6)C

Изображение осей симметрии

перпендикулярно плоскости проекции



Матричное представление

$$x, y, z, \rightarrow x', y', z'$$

$$x' = r_{11}x + r_{12}y + r_{13}z + t_1;$$
$$y' = r_{21}x + r_{22}y + r_{23}z + t_2;$$
$$z' = r_{31}x + r_{32}y + r_{33}z + t_3$$

$$\boxed{\vec{r}' = R\vec{r} + \vec{t}}$$

$$\det R = \pm 1$$

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} t_1 \\ t_2 \\ t_3 \end{pmatrix}$$

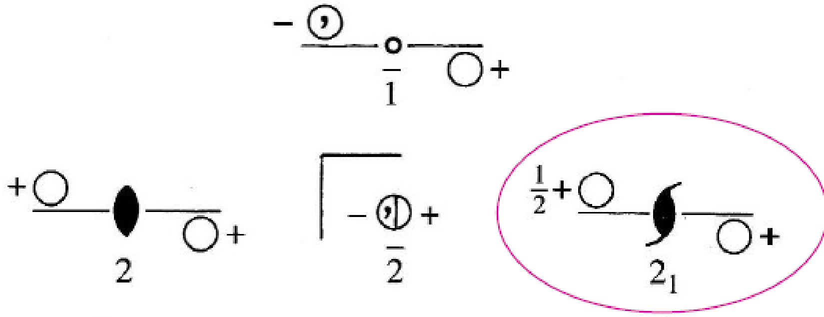
Операции симметрии 1-го рода: $\det R = 1$

Операции симметрии 2-го рода: $\det R = -1$

Геометрическое построение $\leftrightarrow$ матричный вид операций

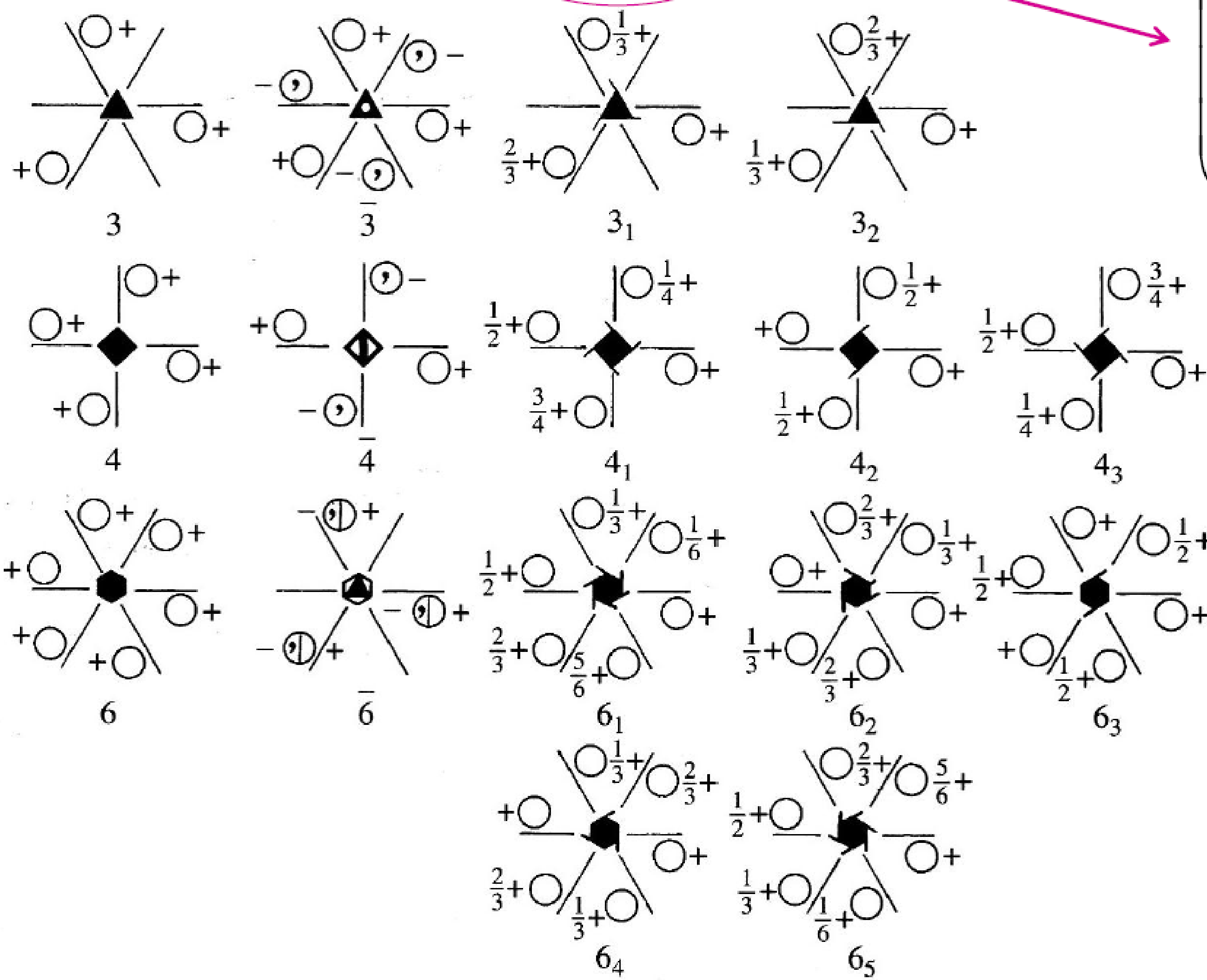
изоморфны

$$\vec{r}\,' = R\vec{r} + \vec{t}$$

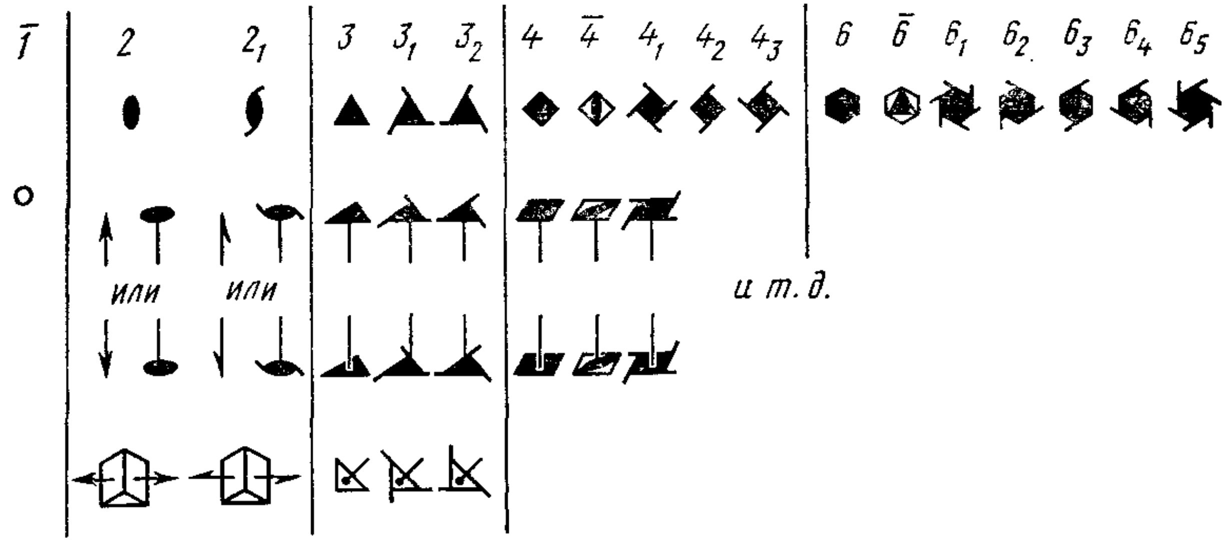


Винтовой поворот 2_1 вдоль оси z

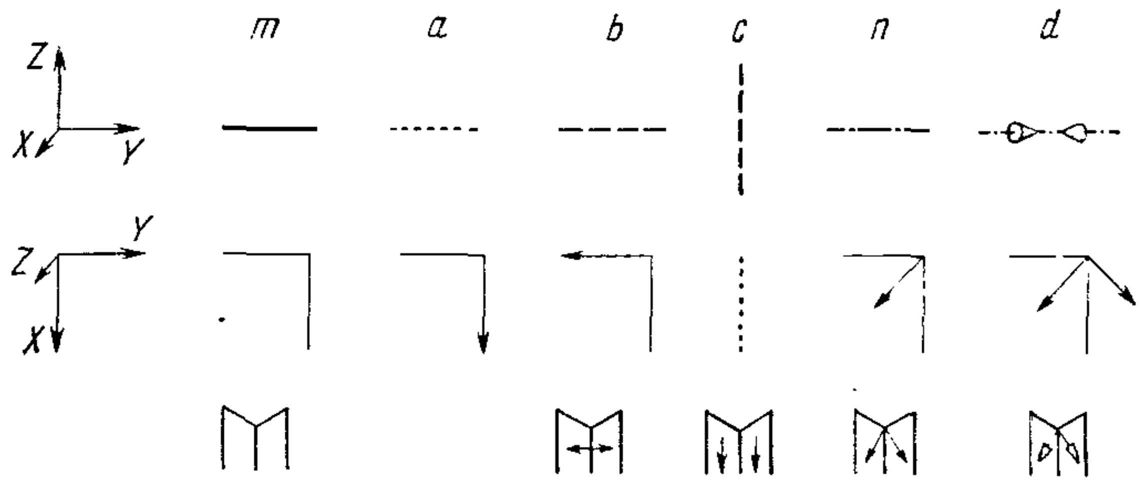
$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \vec{r} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{pmatrix}$$



Изображение осей симметрии



Изображение плоскостей симметрии



Вопросы:

1. Чем отличаются закрытые операции симметрии от открытых? Приведите примеры закрытых операций симметрии. Какие из них совместимы с трансляциями?
2. Дайте определения следующим понятиям: правильная система точек, точка общего и частного положения, кратность позиции.
3. Что такое генератор группы? Что такое подгруппа? Приведите генераторы ТГС молекулы воды.
4. Чем отличаются группы симметрии молекул от групп симметрии кристаллов?
5. Что такое решетка Бравэ? Что такое группа Бравэ?
6. Конечно или бесконечно число различных ТГС а) молекул, б) кристаллов. Почему?