

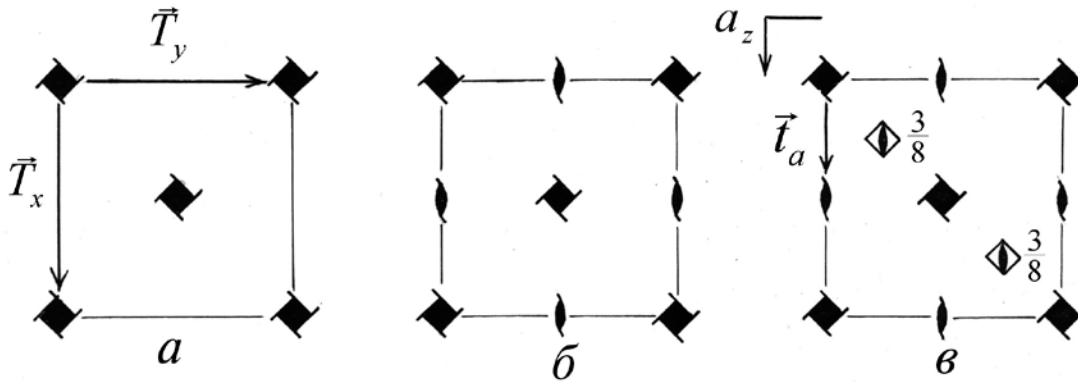
Здравствуйте Валя, Настя и Полины!

Согласно нашему расписанию, с начала карантина у нас осталось 5 занятий: на 23 марта лекция уже была выставлена на сайте кафедры, а сейчас я приведу материал двух следующих лекций, которыми теоретическая часть завершается, и оставшиеся два занятия у нас есть по сути практические, которые мы заменить удаленным общением не можем. На них вы должны были подготовить и сдать все 21 структуру, включая задачи. Часть вы уже рассмотрели, но я не все проверила, оставшаяся часть будет рассмотрена позднее.

Среди тетрагональных групп нам осталось изучить всего две принципиально новых и наиболее сложных, которые мы рассматриваем в двух занятиях, совмещенных с практикой, но сейчас этот материал будет дан в единой презентации: это группы с решетками I и горизонтальными плоскостями a , чередующимися с b . При этом оси четвертого порядка также сложные: винтовые 4_1 , чередующиеся с винтовыми 4_3 по закону решетки. С данными элементами симметрии сочетаются алмазные клиноплоскости d . Поэтому данные группы требуют специального анализа.

Сначала рассмотрим пространственную группу точечного класса $4/m$, - гемиэдрическую с одним особым направлением, а затем голоэдрическую класса $4/mmm$. Несмотря на их сложность, имеется немало минералов и синтетических соединений кристаллизующихся в данных группах. В реестре курса ТСК для этих соединений предусмотрено рассмотрение ряда моделей, из них для первой группы это шеелит и нитрид CuN_3 . Для второй это 4 структуры: циркон ZrSiO_4 , анатаз TiO_2 , а также хлорид ThCl_4 и интерметаллид ThSi_2 . Их анализ откладывается на более позднее время. Но я все же приведу здесь рисунки некоторых структур и краткие описания.

Пространственная группа $P4_1(C_4^2)$ и добавление плоскости a_z



Группа похожа на группу с поворотной осью 4 , но здесь уже выносятся оси 2_1 , входящие в ось 4_1 как подгруппы. Добавление горизонтальной плоскости a_z дает при взаимодействии с 4_1 инверсионную ось, которая перемещается в центр квадрата на трансляции плоскости a_z , а ее особая точка поднимается на половину от $1/4$, составляющей трансляцию t_z оси 4_1 , и в плоскости отражается, что дает высоту $-1/8 = 3/8$ ($7/8$).

Распишем подробнее взаимодействие $4_1 \times a_z$:

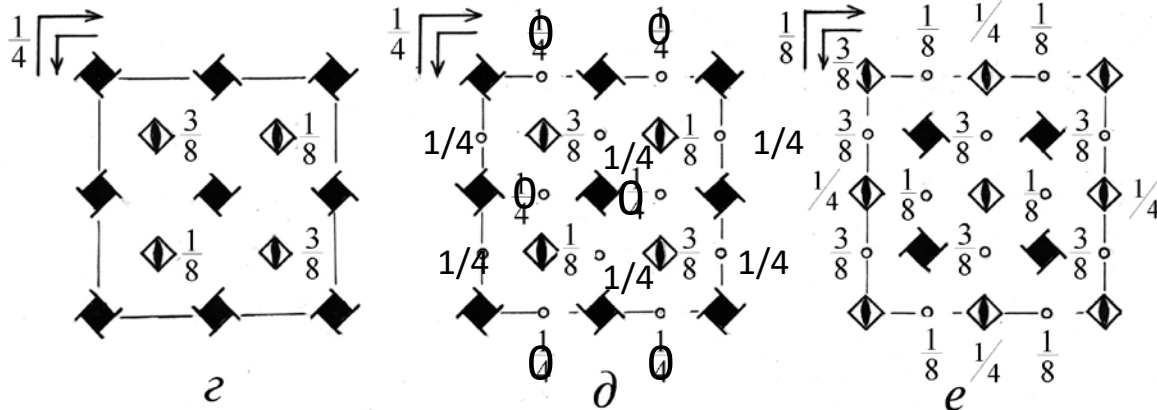
$4_1 =$ поворот против часовой стрелки на $90^\circ + t_z$ ($1/4$)

$a_z = m_z + t_x$ ($1/2$)

$4/m$ дает ось 4-инверсионную с особой точкой на уровне плоскости, но если ось 4_1 , то она поднимается на половину вектора, т.е. на $1/8$. Далее m отразит ее на $-1/8 = 7/8 = 3/8$ (через полтрансляции); t_x плоскости a перенесет ее в центр квадрата в направлении вращения оси 4_1

Пространственная группа

$$I\frac{4_1}{a}(C_{4h}^6)$$



Далее a_z превращается в b_z на $1/4$ за счет оси 4_1 . Решетка I дает чередование 4_1-4_3 со смещением в центр квадрата на середине ребра за счет перпендикулярной компоненты трансляции решетки и изменением характера оси за счет вертикальной компоненты. Все элементы симметрии чередуются в шахматном порядке. Оси 2_1 , входящие в оси 4_1 и 4_3 , взаимодействуют с плоскостями a и b и дают центры инверсии на высотах 0 при взаимодействии с плоскостью b и на высотах $1/4$ при взаимодействии с плоскостью a . На рисунке в учебнике опечатка, и она исправлена на данном рисунке.

В группе выбор начала определяется набором нон-параметрических позиций: это инверсионная ось и центр инверсии. Согласно правилам, более высокая величина симметрии позиции на инверсионной оси ($=4$) по сравнению с центром ($=2$) отдает ей предпочтение. При этом все высоты нужно поменять – вычесть $1/8$ и сделать особую точку инверсионной оси на высоте 0 . Высоты плоскостей также меняются на $1/8$ и $3/8$. Справа – итоговый чертеж группы.

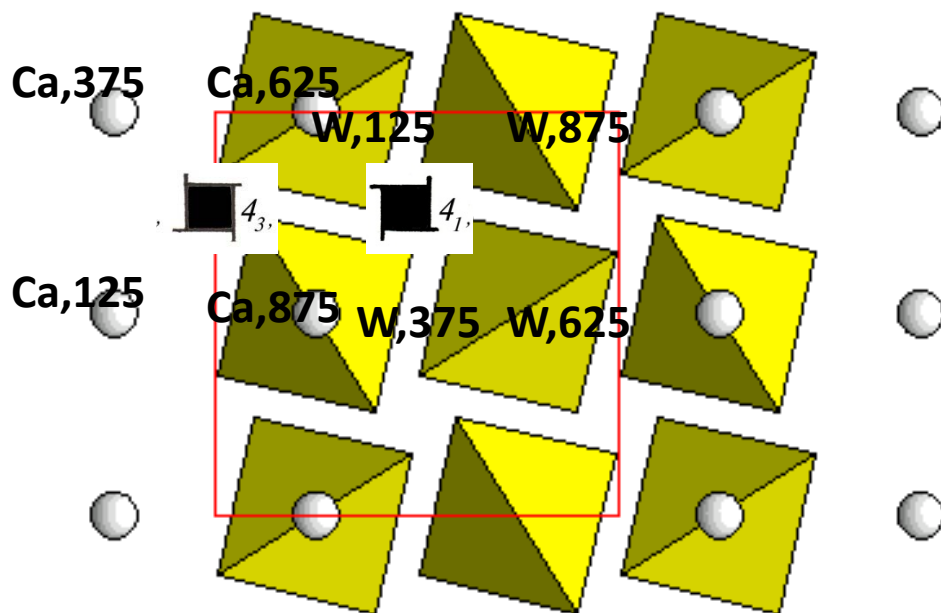
Кристаллическая структура шеелита CaWO_4 . Пространственная группа $I4_1/a$.

Как мы уже говорили, для структурных расшифровок предпочитается позиция в центре инверсии в качестве начала, и эта группа в Интертаблицах дана в двух установках.

Данный рисунок шеелита отвечает выбору начала в центре инверсии.

Тетраэдры вольфрама и крупные полиэдры Ca закручены винтовыми осями 4_1 и 4_3

Определите позиции обоих катионов, Ca и W, и позицию атома O, дайте характеристики правильных систем точек и описание структуры (через запятую даны высоты катионов).



Горизонтальная плоскость a_y не показана.

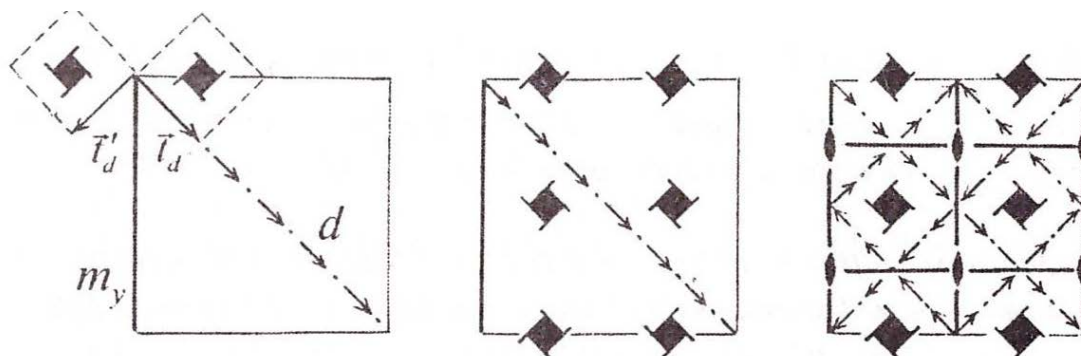
Приступим к выводу последней и наиболее сложной группы $I4_1/amd$.

Начнем построение с пр. группы $I4_1md$.

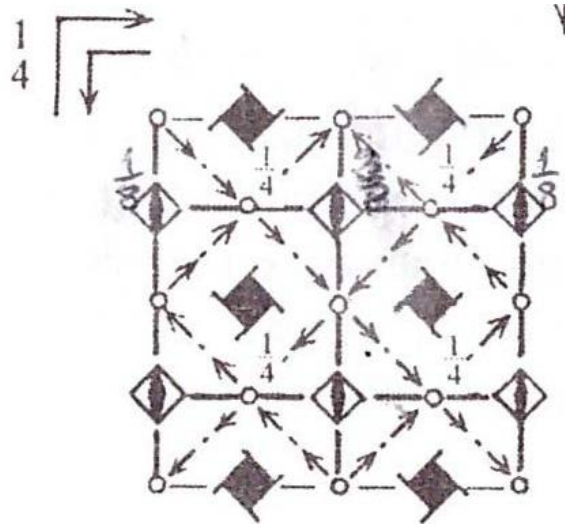
Порождающими являются плоскости m и d , пересекающиеся под углом 45° , и она дают ось 4_1 - из-за компоненты $\frac{1}{4}$ в трансляции оси, смещенную в центр квадрата, построенного на $\frac{1}{4}$ горизонтальной компоненты клино-плоскости d .

Решетка I дает оси 4_3 , чередующиеся с 4_1 на серединах ребер.

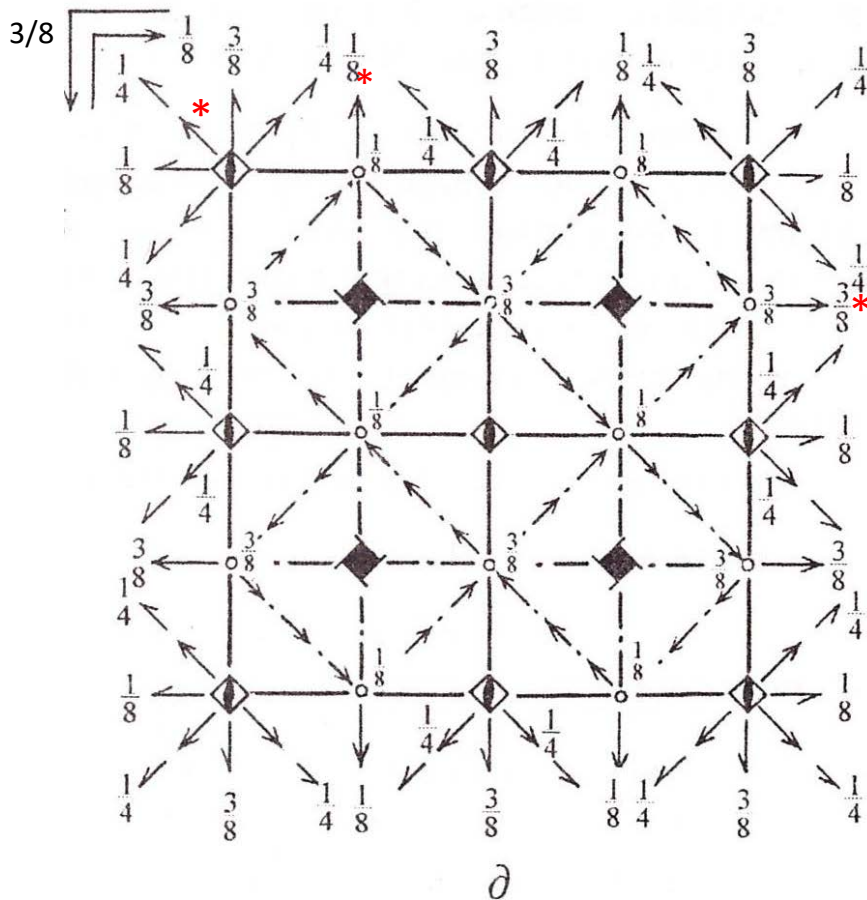
Размножаем плоскости d и m осями 4_1 и 4_3 . На пересечении зеркальных плоскостей образуются оси 2.



Добавляем плоскость a на высоте 0. Она чередуется с b на $\frac{1}{4}$. Как мы разбирали это раньше при выводе предыдущей группы, взаимодействие оси 4_1 с перпендикулярной ей плоскостью a дает инверсионную ось, которая смещается в центр квадрата на трансляции t_a и попадает своей особой точкой на высоту $-\frac{1}{8} = \frac{7}{8} = \frac{3}{8}$. Особые точки инверсионных осей чередуются в шахматном порядке ($\frac{3}{8}$ и $\frac{1}{8}$). Оси 2_1 , входящие в оси 4_1 , взаимодействуют с плоскостями a и b и дают центры инверсии, располагающиеся на $\frac{1}{4}$ относительно исходной a на 0 и повторяющиеся вдоль оси a , и на высоте 0 относительно исходной b на $\frac{1}{4}$ и повторяющиеся вдоль оси b . Как и в предыдущем случае, начало координат выбираем в инверсионной оси, **вычитаем $\frac{1}{8}$** из всех координат z и перерисовываем чертеж.



Так выглядит группа в Интертаблицах после смены начала. Изменились высоты особых точек, горизонтальных плоскостей и центров инверсии.



Как и в предыдущей группе, начало выбирается в оси -4 , однако симметрия позиции 000 выше и отвечает $-4m2$. Альтернативное начало – центр инверсии.

Разберем образование горизонтальных осей. Координатные оси образуются из пересечения вертикальных координатных зеркальных плоскостей m и горизонтальных $a(b)$. Это будут винтовые оси 2_1 . Плоскости m чередуются с плоскостями n , а они в свою очередь дают координатные оси 2 , поднятые на $\frac{1}{2}$ относительно высот $a(b)$.

Там, где располагаются инверсионные оси, на чертеже имеется комплекс $-4m$, следовательно в группе будет третий член – ось 2 под 45° к плоскости. Ее высота будет отвечать высоте особой точки оси, сменившейся с $1/8$ и $3/8$ на $1/4$ и 0 . Данная позиция будет иметь точечную группу $-4m2$.

Рассмотрение расположения горизонтальных осей 2 относительно винтовых 4_1 и 4_3 позволяя достроить уже диагональные оси 2 , располагающиеся по винту (высоты $0, 1/8, 3/8$ отмечены красными звездочками).

Обращаю ваше внимание на то, что в ближайшем к началу координат квадранту находится ось 4_3 , а правее ось 4_1 . В ячейке они чередуются в шахматном порядке.

На данном рисунке изображена структура циркона $ZrSiO_4$ - ортосиликата. Оценив кратность группы, кратности частных позиций, общей позиции и формулу попытайтесь определить где находятся катионы и атом O.

