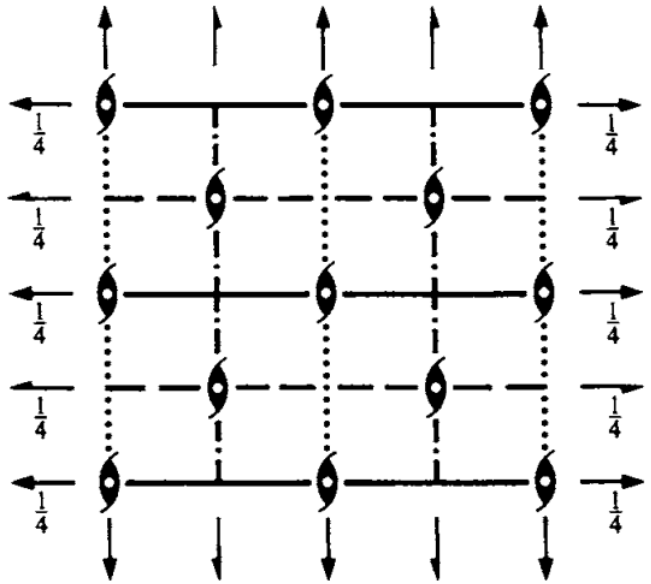
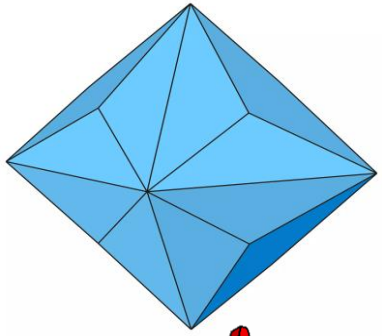
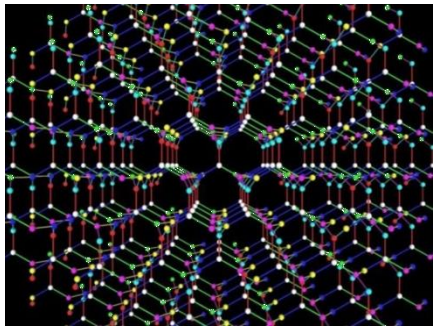
Семинар 3. Пространственные группы симметрии

1. Правильные системы точек. Характеристики.
2. Интернациональные таблицы
3. Вычерчивание графиков ромбических групп





СИММЕТРИЯ

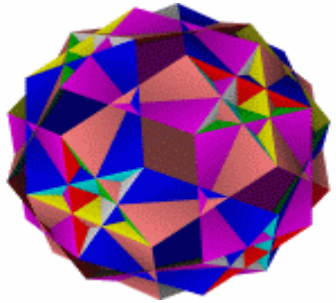


МАКРОСИММЕТРИЯ

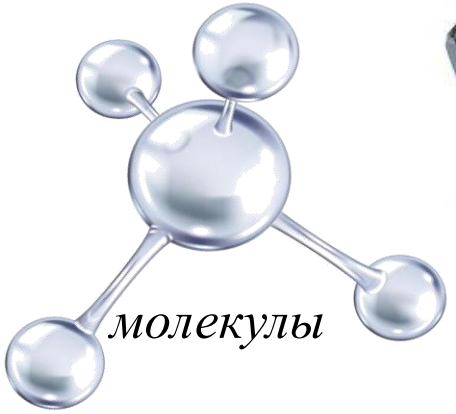
Описывает симметрию *конечных объектов*, не имеющих бесконечной протяженности ни в одном направлении

МИКРОСИММЕТРИЯ

Описывает симметрию *бесконечных объектов*, имеющих бесконечную протяженность в одном, двух или трех направлениях



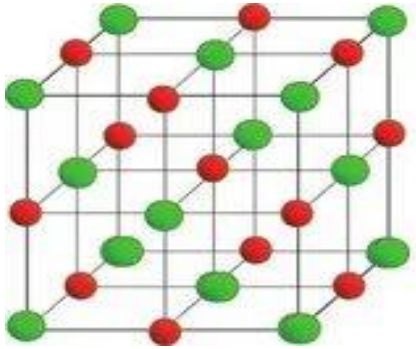
многогранники

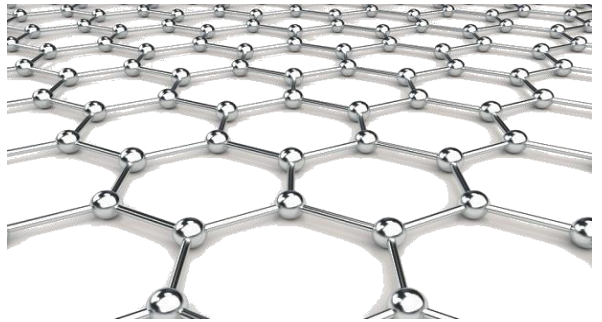


молекулы



кристаллы





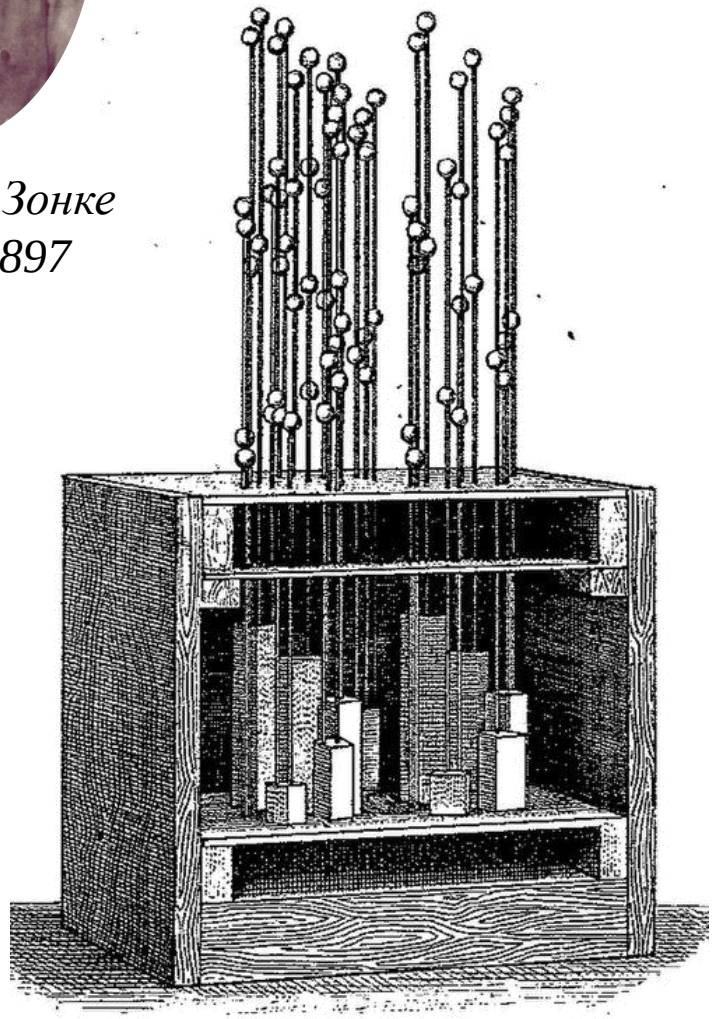


Леонард Зонке
1842-1897

Правильные системы точек

Правильная система точек - совокупность всех эквивалентных точек, то есть точки, связанные всеми элементами симметрии пространственной группы. Это аналоги простых форм в макросимметрии

Впервые ввел в кристаллографию немецкий математик ***Леонард Зонке.***
Л.Зонке вывел 65 (66) пространственных групп, так называемых групп движений. В этих группах возможны сочетания только элементов симметрии I рода: трансляции, поворотных и винтовых осей.



Одна из обучающих моделей пространственных групп Зонке

Характеристики правильных систем точек

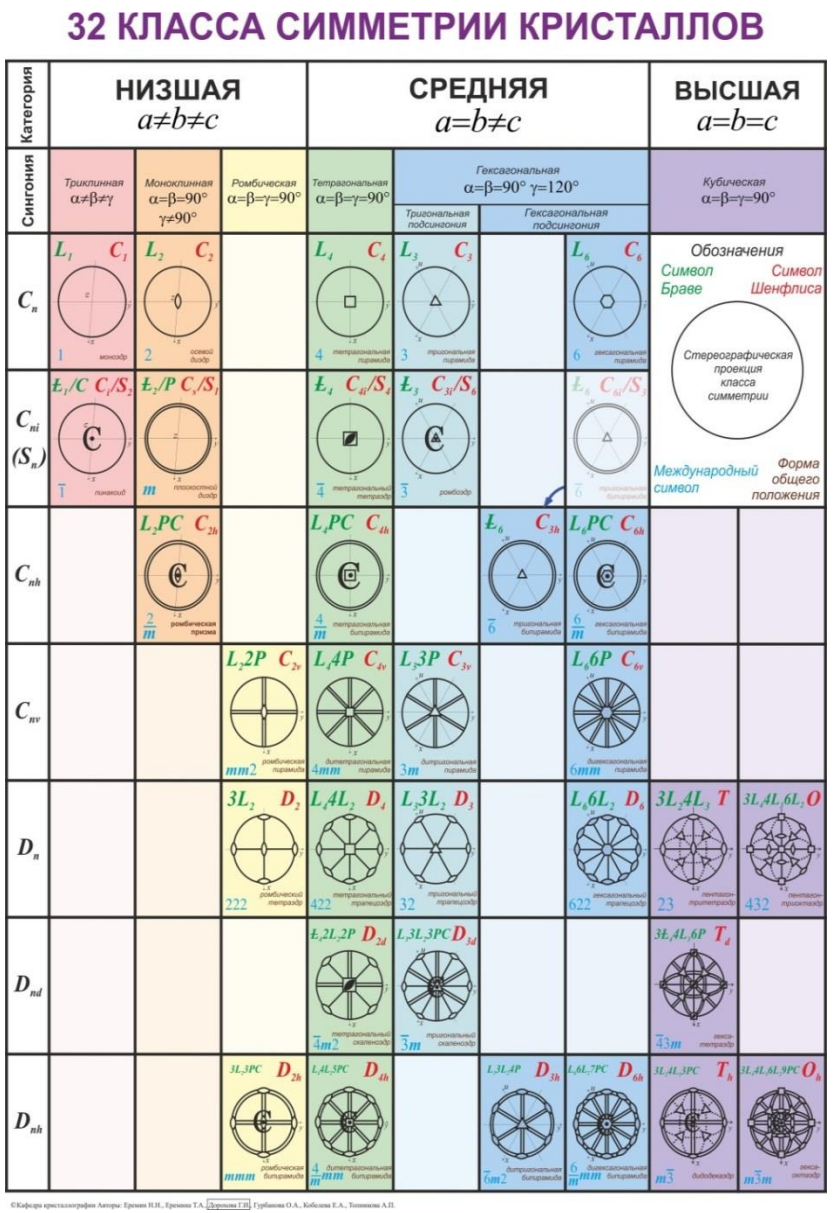
- **Симметрия позиции (СП)**
- **Величина симметрии позиции (ВСП)**
- **Кратность**
- **Число степеней свободы (ЧСС)**

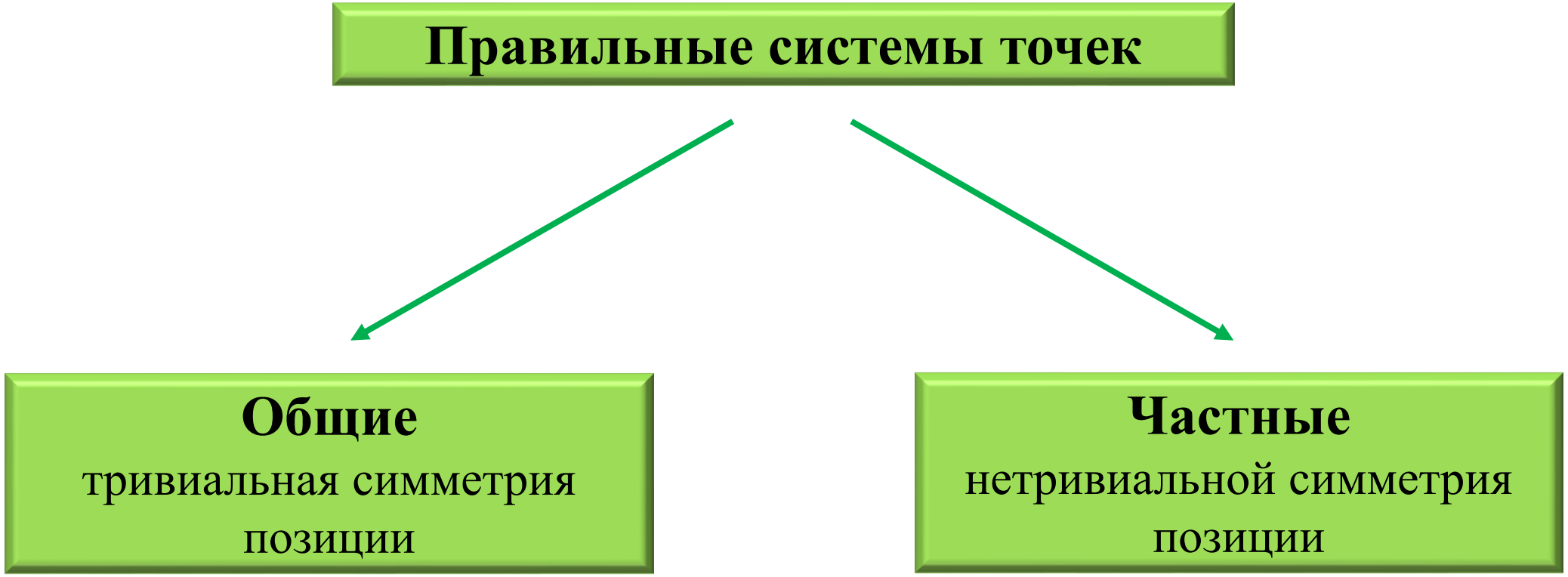
Самая главная характеристика – симметрия позиции.
Она определяет все остальные

Симметрия позиции СП

Симметрия позиции - комплекс **макро**элементов симметрии, которые, проходя через точку, расположенную в данной позиции, не размножают ее (**оставляют ее на месте).** Такими (не размножающими) могут быть лишь ***элементы макросимметрии***, и их сочетание оказывается одной из 32 известных точечных групп (классов) симметрии.

Элементы *микросимметрии* не оставляют точку на месте!!!



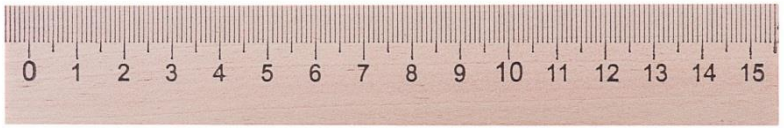


По симметрии позиции правильные системы точек делятся на частные и общие

По аналогии с макросимметрией расположение точек некоторых частных правильных систем может отвечать более высокой симметрии, чем группа, в которой они находятся

Величина симметрии позиции ВСП

Величина симметрии позиции **(ВСП)** - величина симметрии класса (или размножающая способность), описывающего эту позицию. Другими словами - число точек, на которые разделится точка, выведенная из данной позиции в общее положение.



Длину можно измерить, например, ***в сантиметрах***





Массу можно измерить, например, ***в граммах***



Симметрию тоже можно выражать *количественно*. Такой мерой служит

Величина симметрии

Кратность

Кратность – количество эквивалентных точек данной симметрии в ячейке

$$\text{КРАТНОСТЬ} = \frac{\text{ВЕЛИЧИНА СИММЕТРИИ ГРУППЫ}}{\text{ВЕЛИЧИНА СИММЕТРИИ ПОЗИЦИИ}}$$

Кратность точки определяется размножающей способностью пространственной группы, в рамках которой она находится, уменьшенную комплексом симметрии ее позиции.

ВЕЛИЧИНА СИММЕТРИИ ГРУППЫ

Величина симметрии группы (размножающая способность) – максимально возможное количество эквивалентных точек в данной группе. Равно кратности (количеству)точек общего положения.

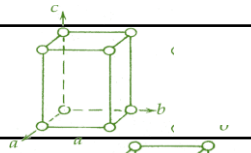
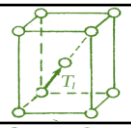
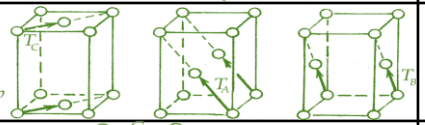
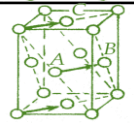
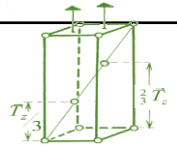
Величина Симметрии Группы = **Размножающая способность подрешеточного комплекса** × **Размножающую способность решетки Браве**

Размножающая способность подрешеточного микрокомплекса определяется величиной симметрии изоморфного точечного класса .

Например:

Размножающая способность группы ***Pnma:*** 1 x 8 = 8 (1- размножающая способность решетки, 8 - размножающая способность изоморфного точечного класса ***mmm***.

Размножающая способность группы ***Fddd***: 4 x 8=32 (4 - размножающая способность решетки, 8 -размножающая способность изоморфного точечного класса ***mmm***.

Ячейка Браве	Количество узлов в ячейке	Размножающая способность
P 	1	1
I 	2	2
A(B,C) 	2	2
F 	4	4
R 	3	3



Число степеней свободы точки ЧСС





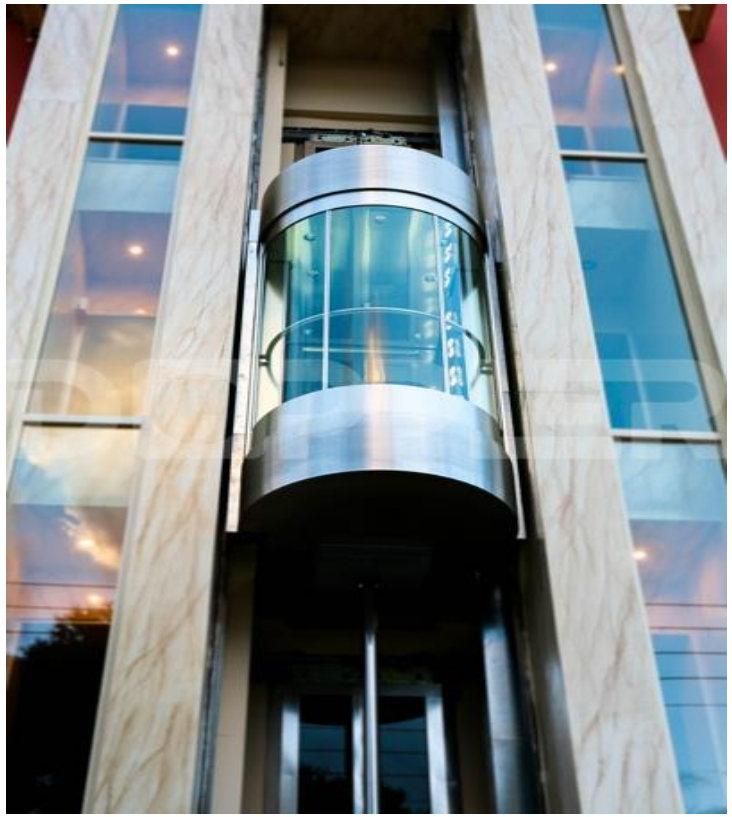
Число степеней свободы - число измерений, в которых можно смещать точку и при этом ее комплекс **макросимметрии (СП)** не изменится

Анализу подвергаются только позиции, зафиксированные макроэлементами симметрии!!

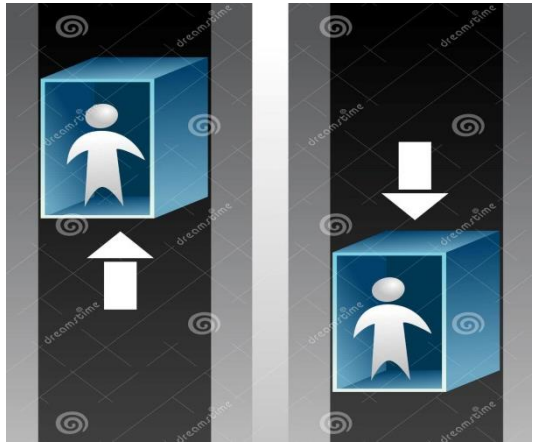
Элементы симметрии, содержащие трансляцию не оставляют точку на месте и, следовательно, размножают ее!!

Число степеней свободы точки ЧСС

Макроэлементы симметрии ограничивают свободу позиции!









Поворотные оси 2, 3, 4, 6 допускают только 1 степень свободы!

Перемещение позиции в направлении протяженности оси не меняет ее симметрии.

Число степеней свободы точки ЧСС

Макроэлементы симметрии ограничивают свободу позиции!



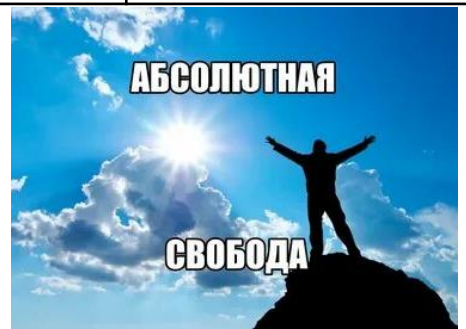
Плоскость *m* допускает 2 степени свободы!

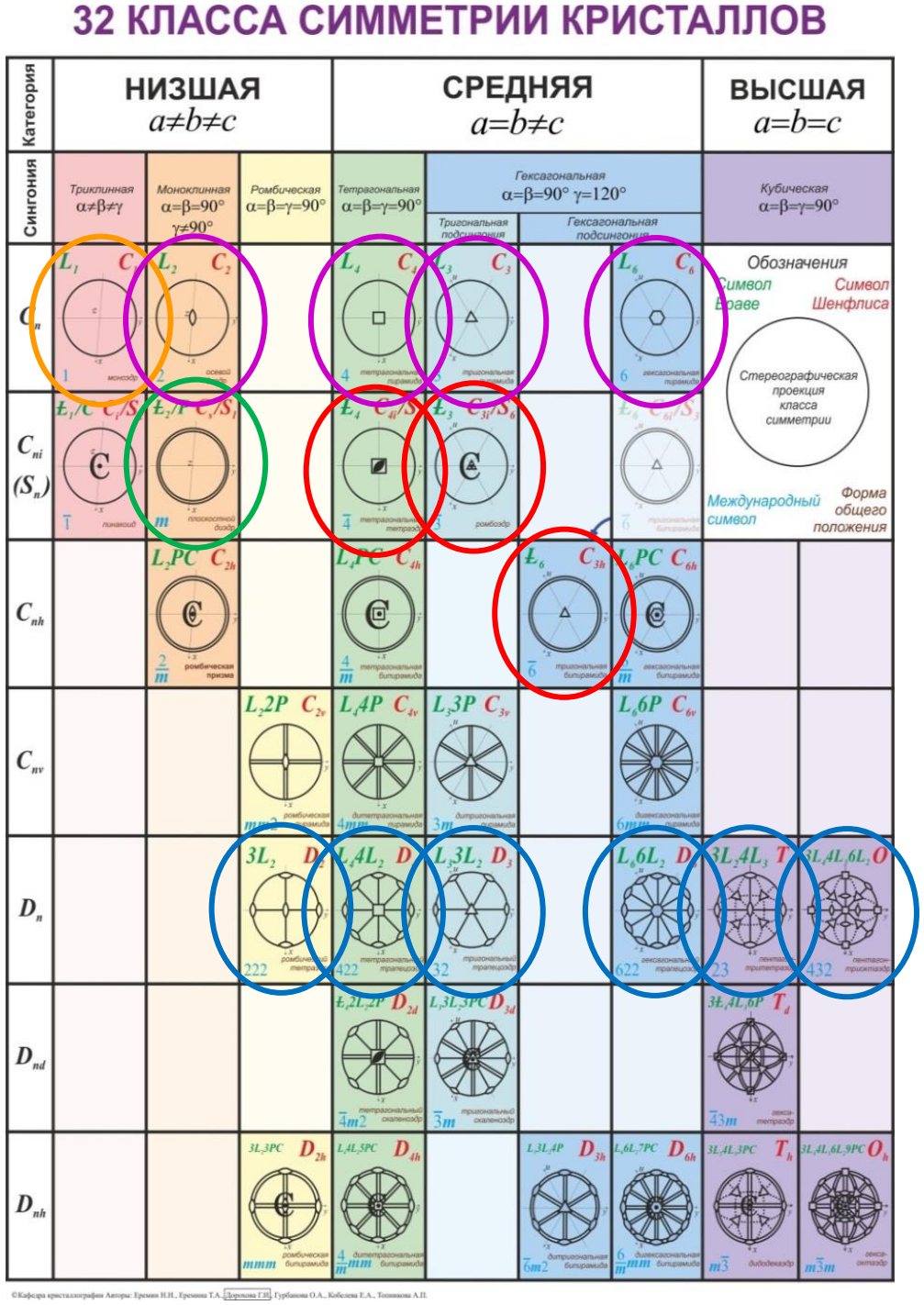
Например, для плоскости m_z изменение координат ***x*** и (или) ***y*** позиции не меняет ее симметрии позиции.

Число степеней свободы точки ЧСС

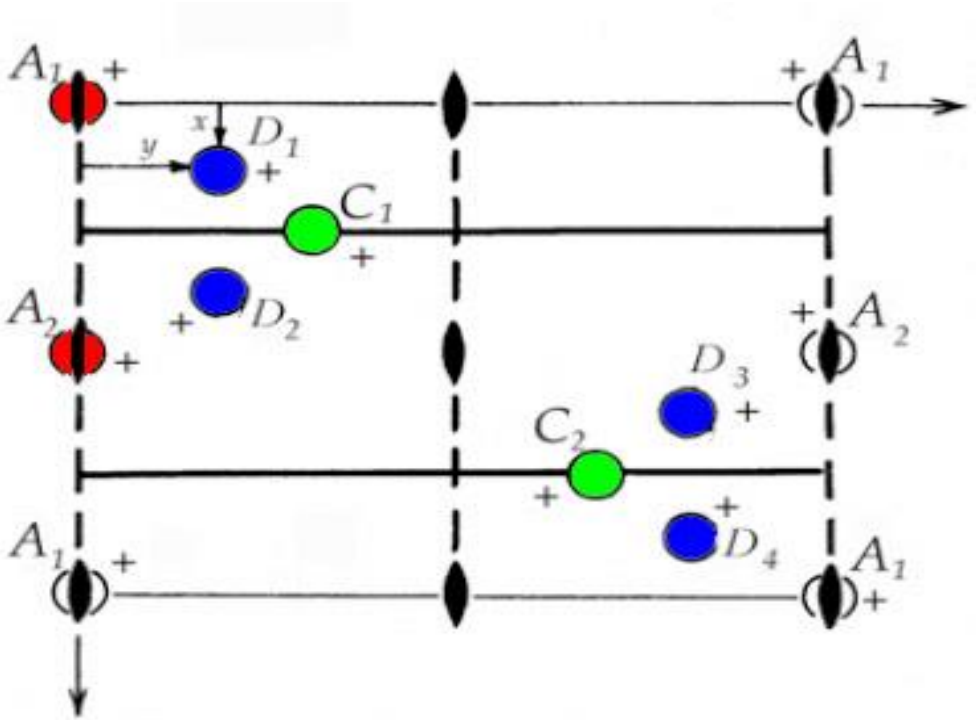
Число степеней свободы определяется симметрией позиции, которая описывается одним из 32 классов симметрии

Симметрия позиции	Число степеней свободы
Особые точки инверсионных осей $\bar{1}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$,	0
Комплексы 222, 32, 422, 622, 432, 23	0
Поворотные оси 2, 3, 4, 6	1
Плоскость *m*	2
Точка тривиальной симметрии 1	3





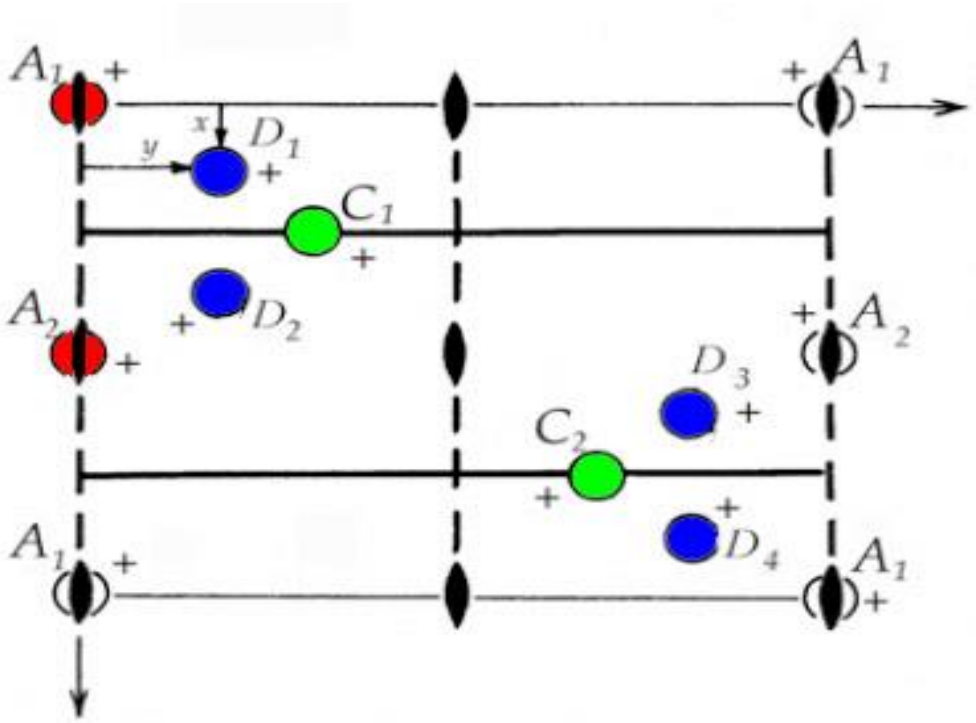
В одной группе нетривиальной симметрии существует, как правило, более одной правильной системы точек точек



Правильные системы точек - общая (*D*) и частные (*A* и *C*) - на графике пространственной группы *Pma2*. Тонкими стрелками показаны значения координат *x* и *y* точки D_1

Выбор начала координат

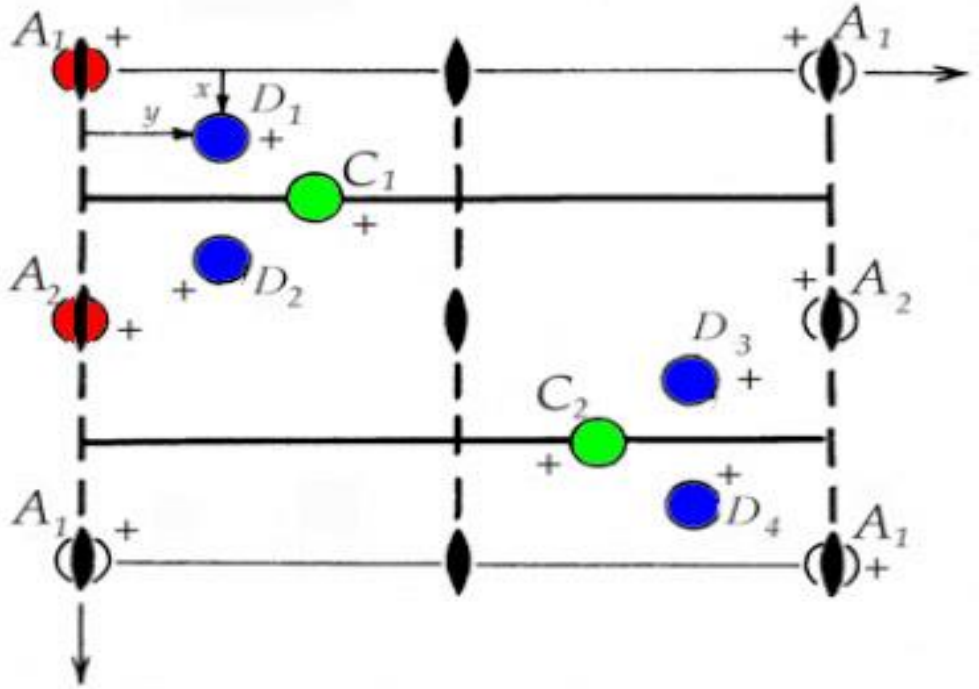
Начало координат в пространственной группе выбирается в самой *неподвижной* и *высокосимметричной* точке.



Правильные системы точек - общая (***D***) и частные (***A*** и ***C***) - на графике пространственной группы ***Pma2***. Тонкими стрелками показаны значения координат *x* и *y* точки D_1, в которых будут выражаться координаты всех остальных точек этой правильной системы

Pma2

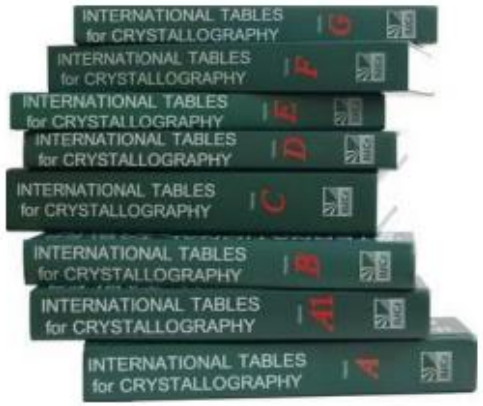
ВСГ=1*4=4

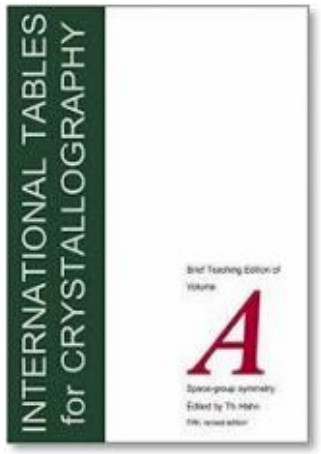


Законы, работающие при любом x y z!

Позиция	Симметрия позиции	Величина симметрии	Число степеней свободы	Кратность *ВСГ*=1*4=4	Координаты
D	*1*	1	$3_{(x,y,z)}$	4 : 1 = 4	xyz, $\left(\frac{1}{2}-x\right)yz$, $\left(\frac{1}{2}+x\right)\bar{y}z$, $\bar{x}\bar{y}z$
A	*2*	2	$1_{(z)}$	4 : 2 = 2	$00z$, $\frac{1}{2}0z$
C	*m*	2	$2_{(y,z)}$	4 : 2 = 2	$\frac{1}{4}yz$, $\frac{3}{4}\bar{y}z$

Интернациональные таблицы пространственных групп - главный справочник по симметрии и не только…





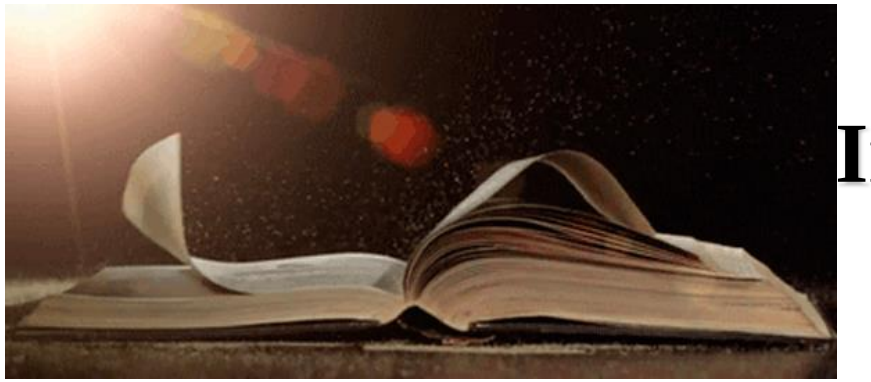


Точечные группы, плоские и пространственные группы



Группы слоев и стержней

В настоящее время Интернациональные таблицы имеют много томов и содержат огромное количество кристаллографической информации.



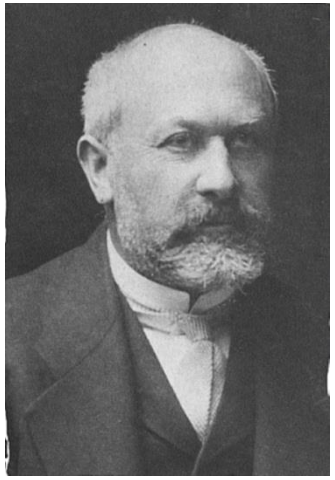
Магическая книга кристаллографа
International Tables for Crystallography
Volume A, Space-group Symmetry

Почему они называются «интернациональными»

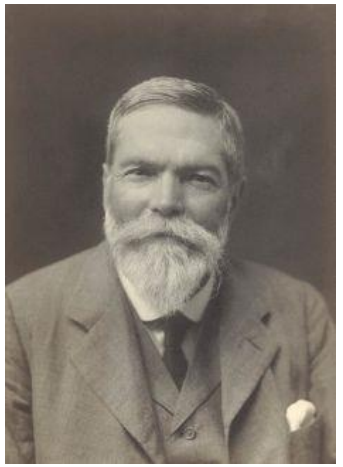
Этот термин отражает вклад в вывод пространственных групп симметрии ученых из разных стран



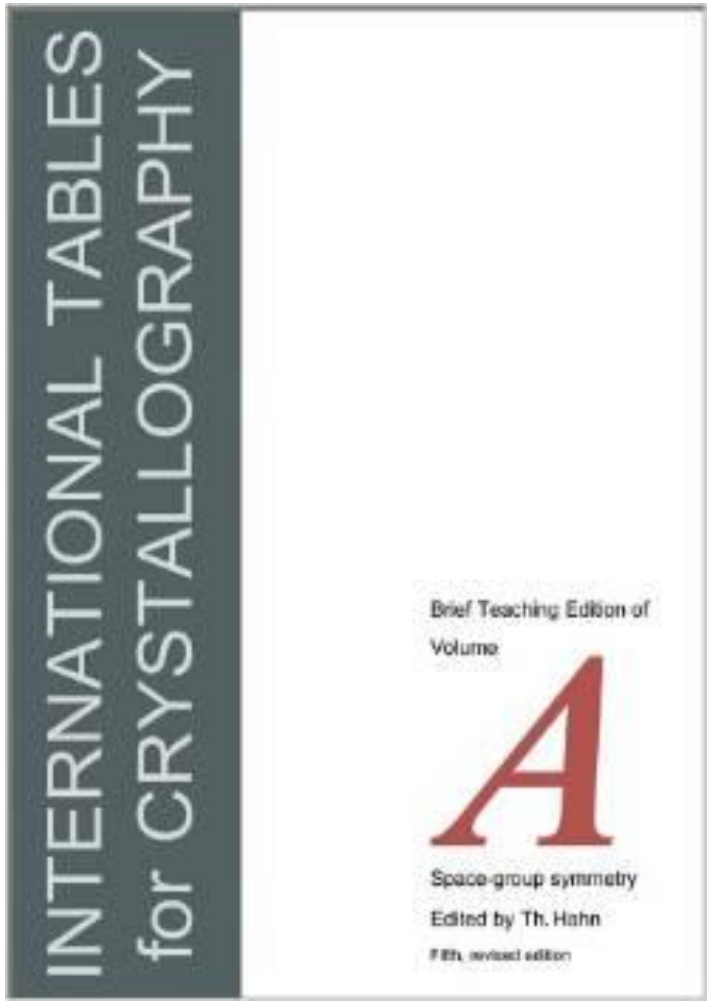
Федоров Евграф Степанович



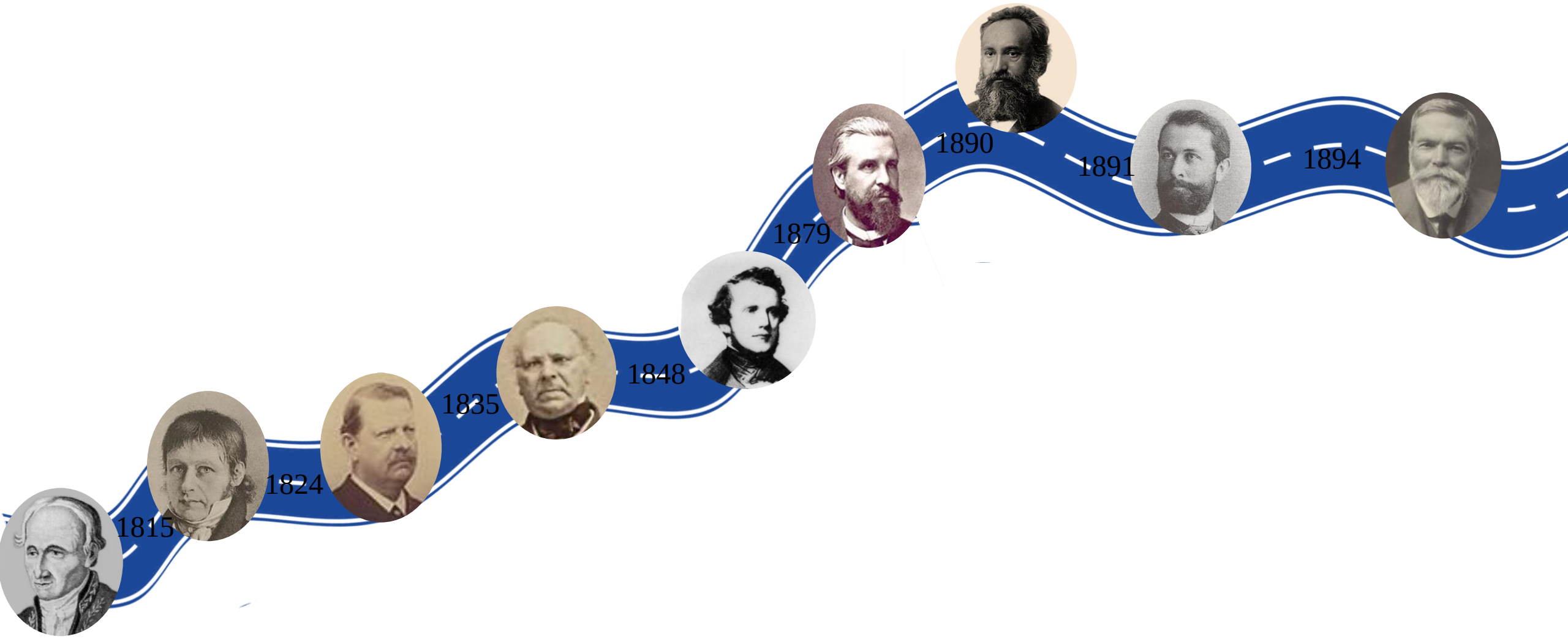
Артур Мориц Шенфлис



Уильям Барлоу



Из истории открытия пространственных групп симметрии



Из истории открытия пространственных групп симметрии

Выводит 7 кристаллических систем (в современной терминологии кристаллографические семейства). Закон поясов

Вывод 65 (66) пространственных групп движений на основе трудов О.Браве и Жордана. Чувство истории науки породило публикацию о И.Гесселе (1891), открывшем 32 точечные группы (1830), что почти полностью было проигнорировано коллегами.

Первый выводит 230 пространственных групп на основе открытых им параллелодров

Федоров Евграф Степанович



Леонард Зонке



Артур Морис Шенфлис



Уильям Барлоу



1890 — 1891 — 1894

Закон постоянства углов. Идея интегрирующих молекул

Вывод 32 классов симметрии и 15 типов решеток

Людвиг Август Зеебер

Христиан Самуэль Вейс





1824 — 1835 — 1848



Морис Людвиг Франкенгейм



Огюст Браве

1879

Выводит 230 пространственных групп с помощью математической теории абстрактных групп

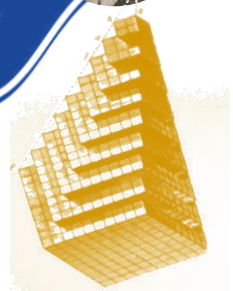
Выводит 230 пространственных групп оригинальным способом

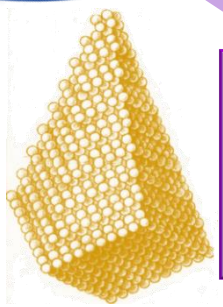
Вывод 14 типов решеток и 31 класса симметрии



1815

Рене Жюст Гаюи



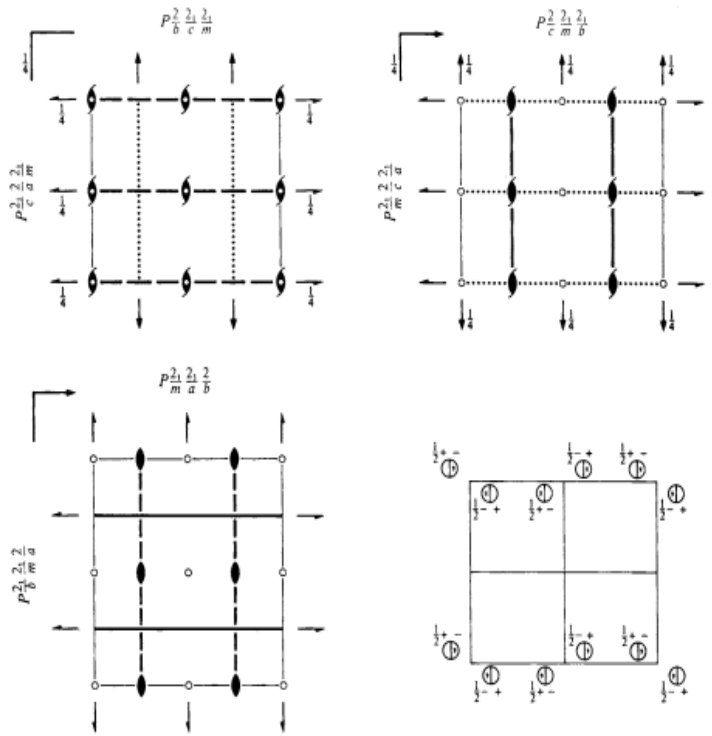


Объяснение изменяющихся свойств кристаллов (тепловое расширение, упругость) путем замены интегрирующих молекул Гаюи на сферические частицы (атомы или молекулы), удерживающиеся вместе за счет равновесия сил притяжения и отталкивания. Концепция пространственной решетки.

International Tables for Crystallography (2006). Vol. A, Space group 57, pp. 286–287.

Pbcm D_{2h}^{11} *mmm* Orthorhombic

No. 57 $P\ 2/b\ 2_1/c\ 2_1/m$ Patterson symmetry *Pmmm*



Origin at $\bar{1}$ on $b\,1\,2_1$

Asymmetric unit $0 \le x \le \frac{1}{2}$; $0 \le y \le 1$; $0 \le z \le \frac{1}{4}$

Symmetry operations

(1) 1 (2) $2(0,0,\frac{1}{2})$ $0,0,z$ (3) $2(0,\frac{1}{2},0)$ $0,y,\frac{1}{4}$ (4) 2 $x,\frac{1}{4},0$
(5) $\bar{1}$ $0,0,0$ (6) m $x,y,\frac{1}{4}$ (7) c $x,\frac{1}{4},z$ (8) b $0,y,z$

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (3); (5)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry			Coordinates				Reflection conditions
							General:
8	*e*	1	(1) x,y,z	(2) $\bar{x},\bar{y},z+\frac{1}{2}$	(3) $\bar{x},y+\frac{1}{2},\bar{z}+\frac{1}{2}$	(4) $x,\bar{y}+\frac{1}{2},\bar{z}$	$0kl$: $k=2n$ $h0l$: $l=2n$ $0k0$: $k=2n$ $00l$: $l=2n$
			(5) $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$	(6) $x,y,\bar{z}+\frac{1}{2}$	(7) $x,\bar{y}+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$	(8) $\bar{x},y+\frac{1}{2},z$	
							Special: as above, plus
4	*d*	$..m$	$x,y,\frac{1}{4}$	$\bar{x},\bar{y},\frac{3}{4}$	$\bar{x},y+\frac{1}{2},\frac{1}{4}$	$x,\bar{y}+\frac{1}{2},\frac{3}{4}$	no extra conditions
4	*c*	$2..$	$x,\frac{1}{4},0$	$\bar{x},\frac{3}{4},\frac{1}{2}$	$\bar{x},\frac{1}{4},0$	$x,\frac{1}{4},\frac{1}{2}$	hkl : $l=2n$
4	*b*	$\bar{1}$	$\frac{1}{2},0,0$	$\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$	hkl : $k,l=2n$
4	*a*	$\bar{1}$	$0,0,0$	$0,0,\frac{1}{2}$	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$0,\frac{1}{2},0$	hkl : $k,l=2n$

Symmetry of special projections

Along [001] $p\,2\,g\,m$
$\mathbf{a}' = \mathbf{a}$ $\mathbf{b}' = \mathbf{b}$
Origin at $0,0,z$

Along [100] $p\,2\,g\,m$
$\mathbf{a}' = \frac{1}{2}\mathbf{b}$ $\mathbf{b}' = \mathbf{c}$
Origin at $x,0,0$

Along [010] $p\,2\,m\,m$
$\mathbf{a}' = \frac{1}{2}\mathbf{c}$ $\mathbf{b}' = \mathbf{a}$
Origin at $0,y,0$

Maximal non-isomorphic subgroups

I
[2] $Pbc2_1$ ($Pca2_1$, 29) 1; 2; 7; 8
[2] $P2cm$ ($Pma2$, 28) 1; 4; 6; 7
[2] $Pb2_1m$ ($Pmc2_1$, 26) 1; 3; 6; 8
[2] $P22_12_1$ ($P2_122$, 18) 1; 2; 3; 4
[2] $P12_1/c1$ ($P2_1/c$, 14) 1; 3; 5; 7
[2] $P2/b11$ ($P2/c$, 13) 1; 4; 5; 8
[2] $P112_1/m$ ($P2_1/m$, 11) 1; 2; 5; 6

IIa none

IIb [2] $Pbnm$ ($\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}$) ($Pnma$, 62); [2] $Pbca$ ($\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}$) (61); [2] $Pbna$ ($\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}$) ($Pbcn$, 60)

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [2] $Pbcm$ ($\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}$) (57); [3] $Pbcm$ ($\mathbf{b}' = 3\mathbf{b}$) (57); [3] $Pbcm$ ($\mathbf{c}' = 3\mathbf{c}$) (57)

Minimal non-isomorphic supergroups

I none

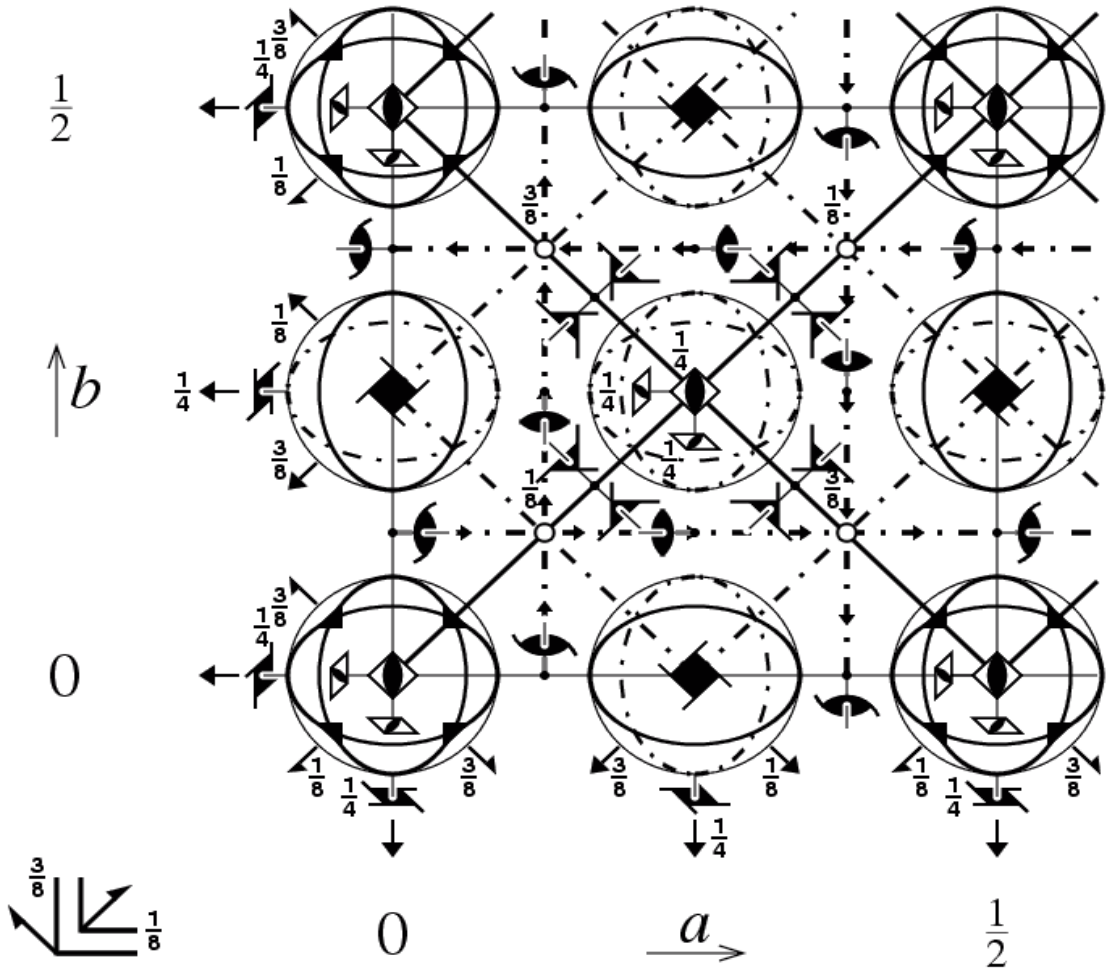
II [2] $Cmcm$ (63); [2] $Bbem$ ($Cmce$, 64); [2] $Aemm$ ($Cmme$, 67); [2] $Ibam$ (72); [2] $Pmcm$ ($\mathbf{b}' = \frac{1}{2}\mathbf{b}$) ($Pmma$, 51); [2] $Pbmm$ ($\mathbf{c}' = \frac{1}{2}\mathbf{c}$) ($Pmma$, 51)

Страничка из INTERNATIONAL TABLES FOR CRYSTALLOGRAPHY. Volume A

International Tables for Crystallography

Volume A, Space-group Symmetry

$Fd\bar{3}m$ $F\,4_1/d\,\bar{3}\,2/m$ $m\bar{3}m$ No. 227



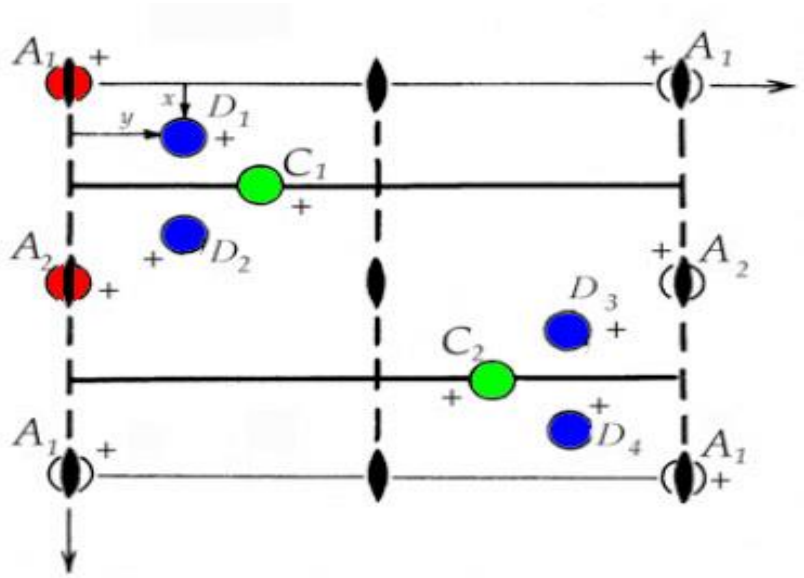
1	x, y, z	25	$\frac{1}{4}-x, \frac{1}{4}-y, z$
2	$x, \bar{y}, \bar{z}$	26	$\frac{1}{4}+x, y, \frac{1}{4}-z$
3	$\bar{x}, y, \bar{z}$	27	$\frac{1}{4}+x, \frac{1}{4}-y, \frac{1}{4}+z$
4	$\bar{x}, \bar{y}, z$	28	$\frac{1}{4}+x, \frac{1}{4}+y, \frac{1}{4}-z$
5	z, x, y	29	$\frac{1}{4}-z, \frac{1}{4}-x, \frac{1}{4}-y$
6	$\bar{z}, \bar{x}, y$	30	$\frac{1}{4}+z, \frac{1}{4}+x, \frac{1}{4}-y$
7	$z, \bar{x}, \bar{y}$	31	$\frac{1}{4}-z, \frac{1}{4}+x, \frac{1}{4}+y$
8	$\bar{z}, x, \bar{y}$	32	$\frac{1}{4}+z, \frac{1}{4}-x, \frac{1}{4}+y$
9	y, z, x	33	$\frac{1}{4}-y, \frac{1}{4}-z, \frac{1}{4}-x$
10	$\bar{y}, z, \bar{x}$	34	$\frac{1}{4}+y, \frac{1}{4}-z, \frac{1}{4}+x$
11	$\bar{y}, \bar{z}, x$	35	$\frac{1}{4}+y, \frac{1}{4}+z, \frac{1}{4}-x$
12	$y, \bar{z}, \bar{x}$	36	$\frac{1}{4}-y, \frac{1}{4}+z, \frac{1}{4}+x$
13	$\frac{1}{4}+x, \frac{1}{4}-z, \frac{1}{4}+y$	37	$\bar{x}, z, \bar{y}$
14	$\frac{1}{4}+x, \frac{1}{4}+z, \frac{1}{4}-y$	38	$\bar{x}, \bar{z}, y$
15	$\frac{1}{4}-x, \frac{1}{4}-z, \frac{1}{4}-y$	39	x, z, y
16	$\frac{1}{4}-x, \frac{1}{4}+z, \frac{1}{4}+y$	40	$x, \bar{z}, \bar{y}$
17	$\frac{1}{4}+z, \frac{1}{4}+y, \frac{1}{4}-x$	41	$\bar{z}, \bar{y}, x$
18	$\frac{1}{4}-z, \frac{1}{4}+y, \frac{1}{4}+x$	42	$z, \bar{y}, \bar{x}$
19	$\frac{1}{4}-z, \frac{1}{4}-y, \frac{1}{4}-x$	43	z, y, x
20	$\frac{1}{4}+z, \frac{1}{4}-y, \frac{1}{4}+x$	44	$\bar{z}, y, \bar{x}$
21	$\frac{1}{4}-y, \frac{1}{4}+x, \frac{1}{4}+z$	45	$y, \bar{x}, \bar{z}$
22	$\frac{1}{4}+y, \frac{1}{4}-x, \frac{1}{4}+z$	46	$\bar{y}, x, \bar{z}$
23	$\frac{1}{4}-y, \frac{1}{4}-x, \frac{1}{4}-z$	47	y, x, z
24	$\frac{1}{4}+y, \frac{1}{4}+x, \frac{1}{4}-z$	48	$\bar{y}, \bar{x}, z$

$+(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}), (\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}), (\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$

Позиции Уайкоффа

Positions

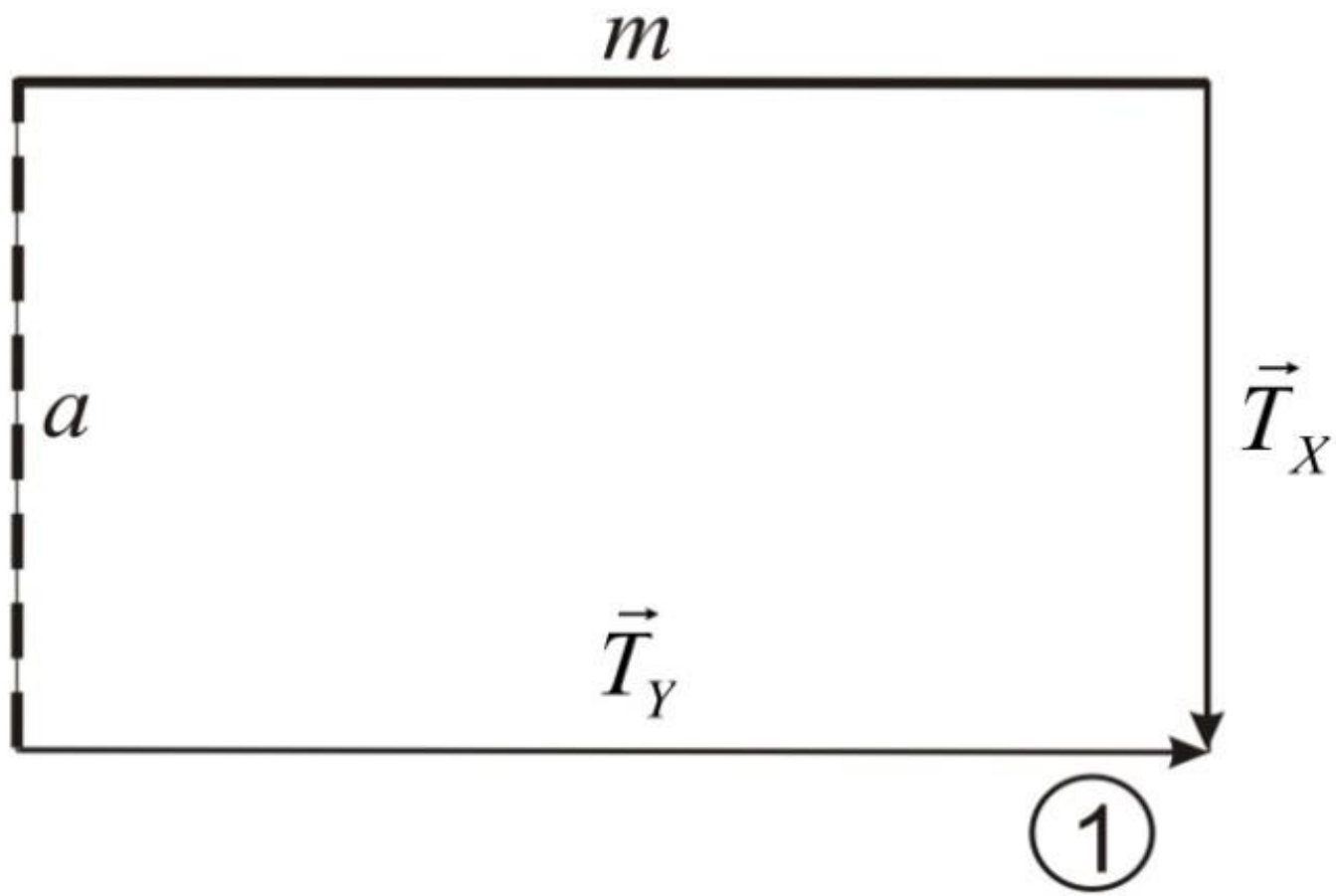
Multiplicity, Wyckoff letter. Sire symmetry			Coordinates			
4	*d*	1	(1) x,y,z	(2) $\bar{x},\bar{y},z$	(3) $x+\frac{1}{2},\ \bar{y},z$	(4) $\bar{x}+\frac{1}{2},y,z$
2	*c*	*m* . .	$\frac{1}{4},y,z$	$\frac{1}{2},\bar{y},z$		
2	*b*	. . 2	$0,\frac{1}{2},z$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},z$		
2	*a*	. . 2	$0,0,z$	$\frac{1}{2},0,z$		

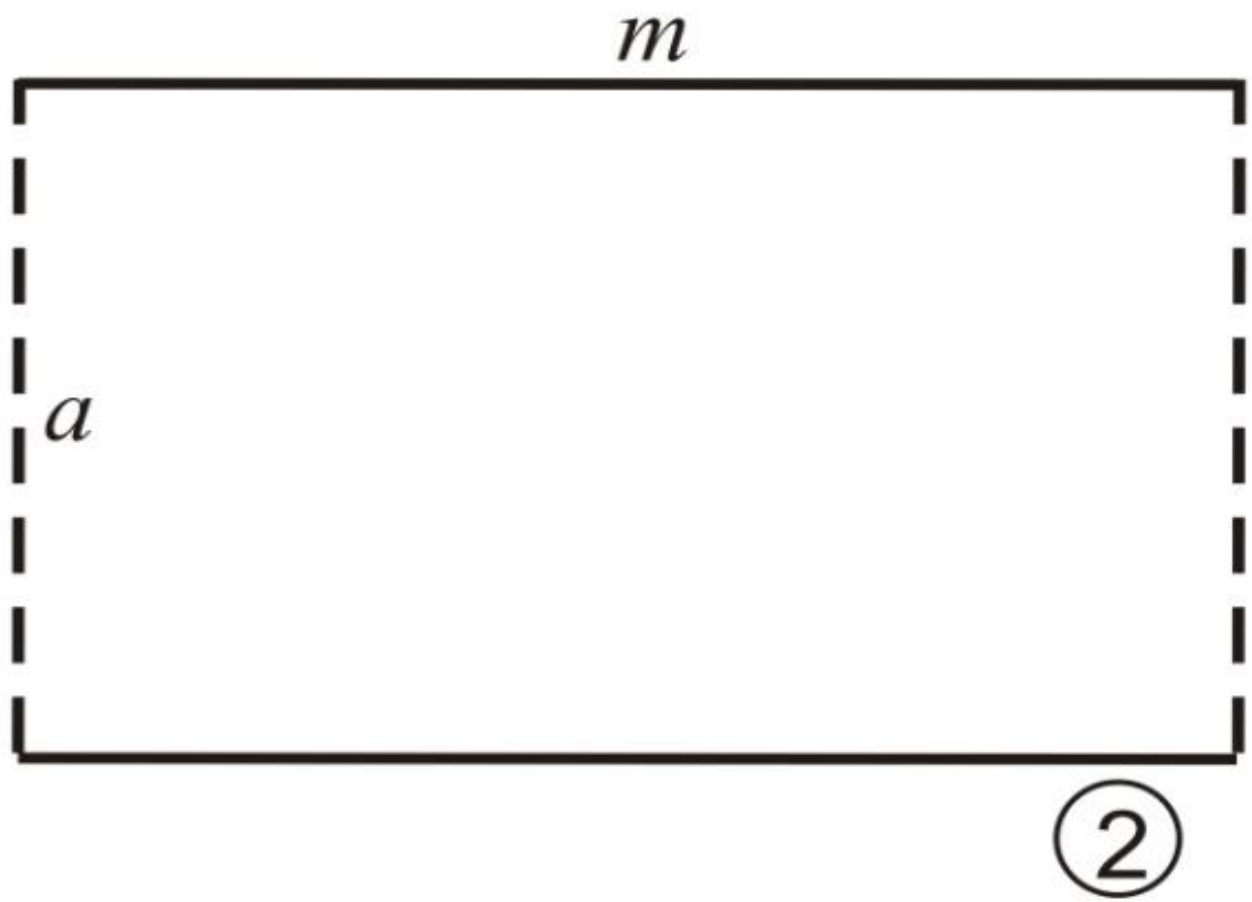


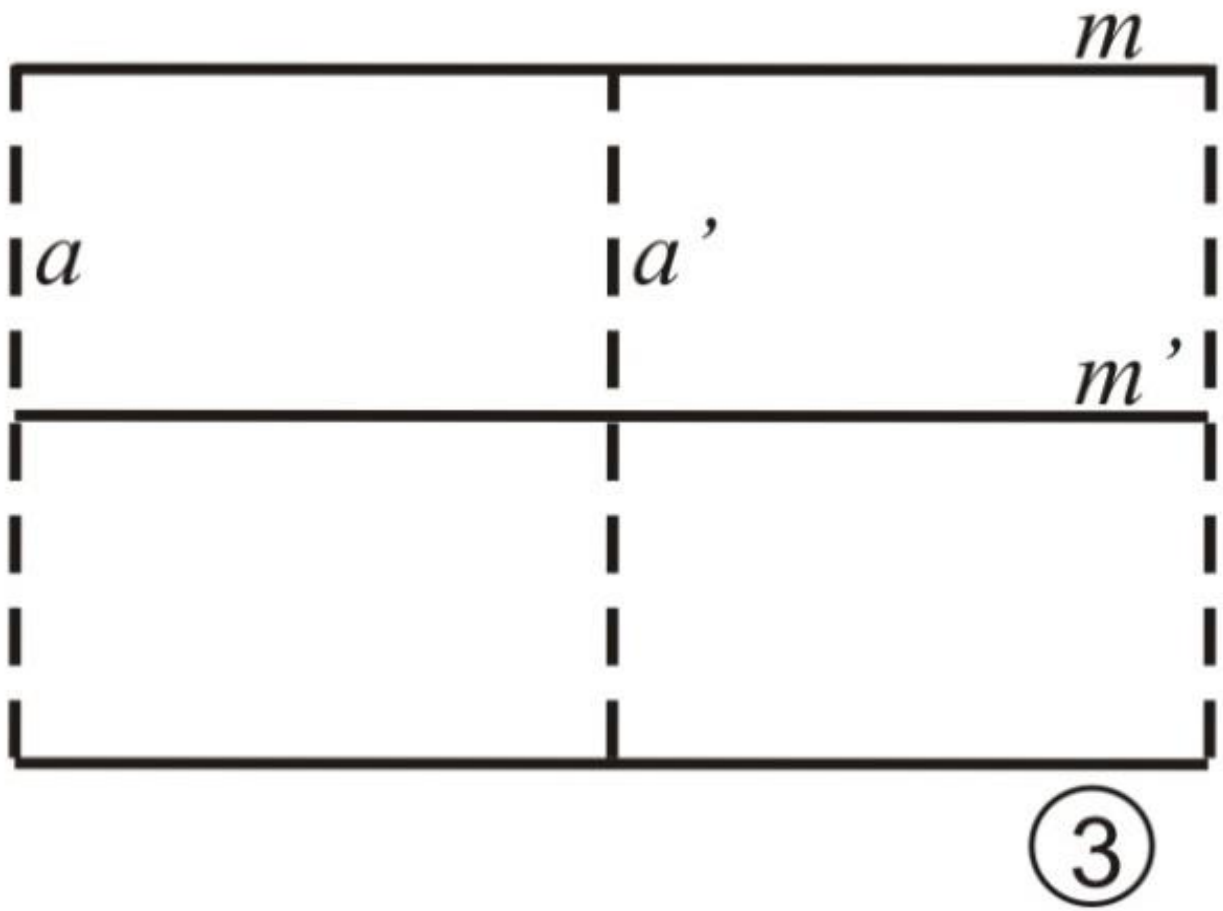
Каждая правильная система точек в Интернациональных таблицах обозначается маленькой латинской буквой и называется - *позиция Уайкоффа (Wyckoff-posis)*. Самая симметричная позиция (с минимальной кратностью) обозначается буквой ***a***. Символ Уайкоффа отражает все неэквивалентные позиции (даже если они обладают одинаковыми симметрическими характеристиками). Например в группе *Pma2* существуют две неэквивалентные позиции на оси 2: *a*(00z) и *b*(0½z)

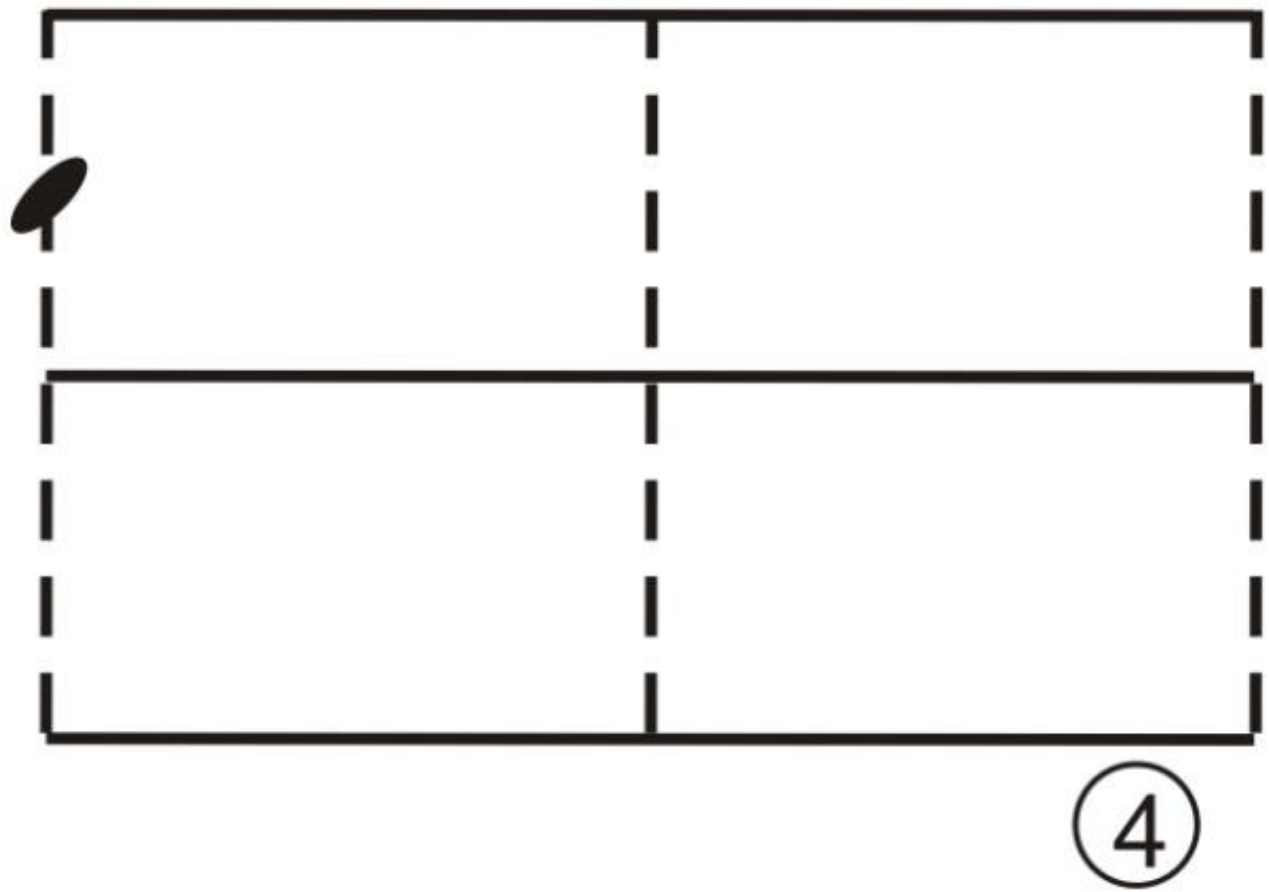
Этапы построения графика группы *Pmab*

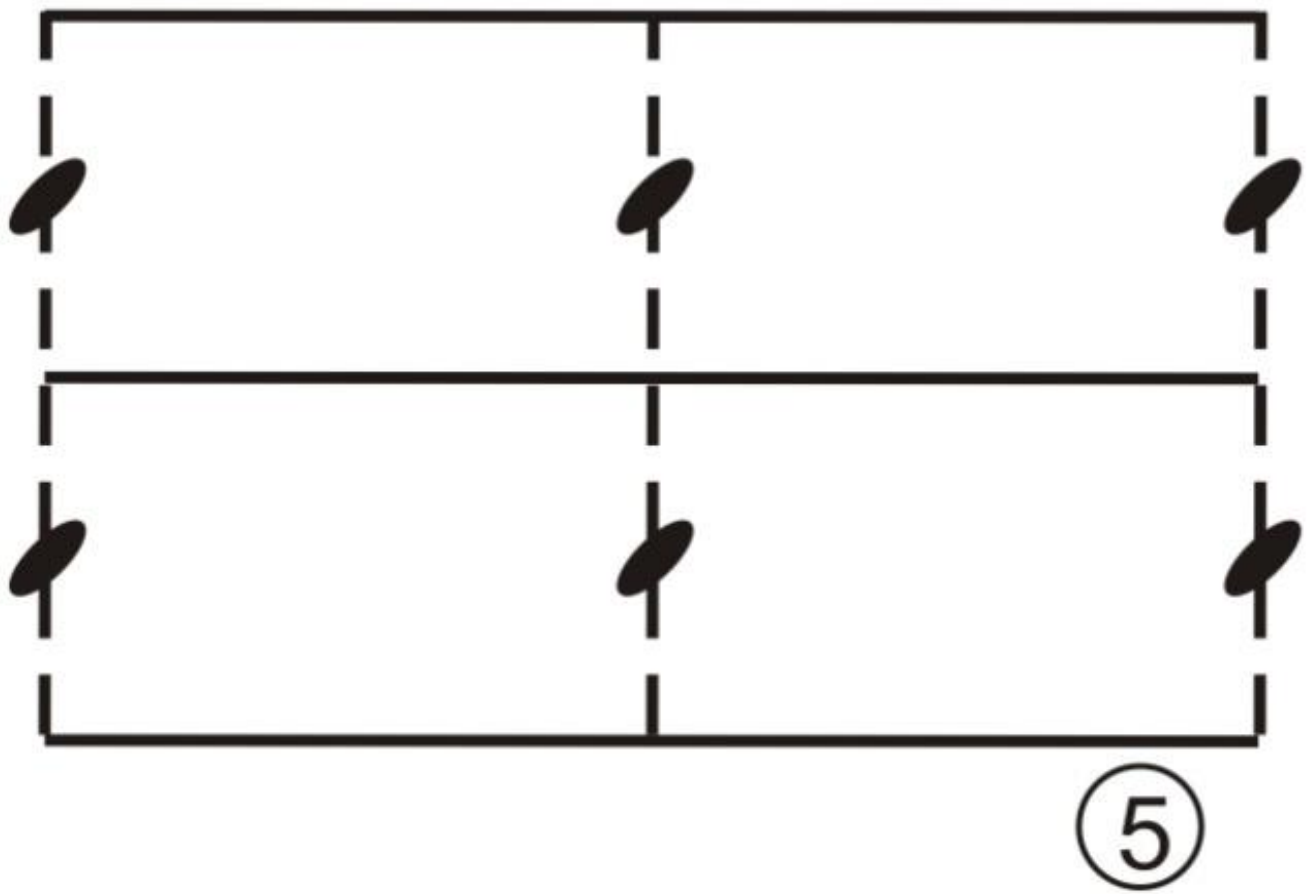
Начнем с *Pma?*

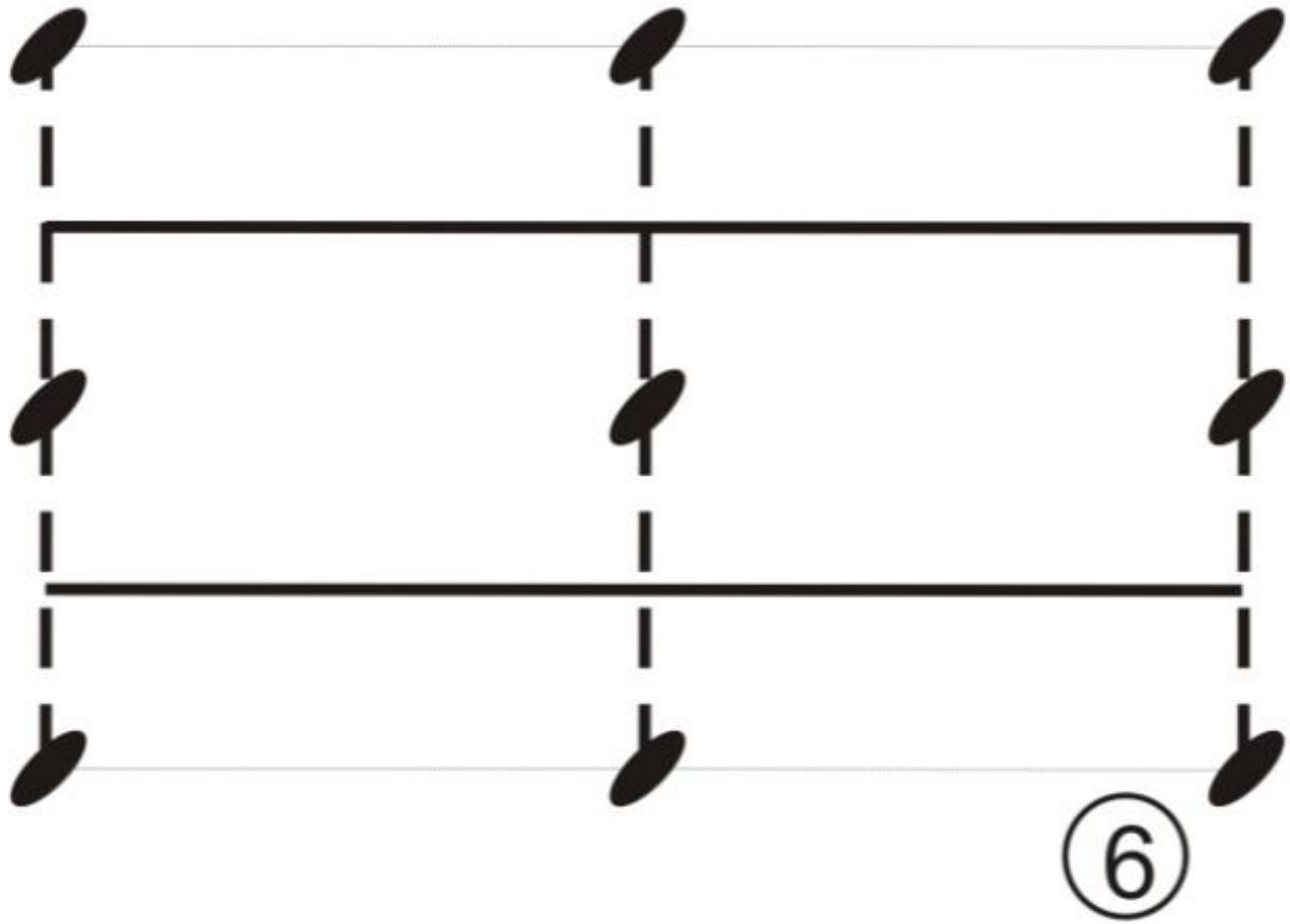

m
a
$\vec{T}_X$
$\vec{T}_Y$
1


m
a
2

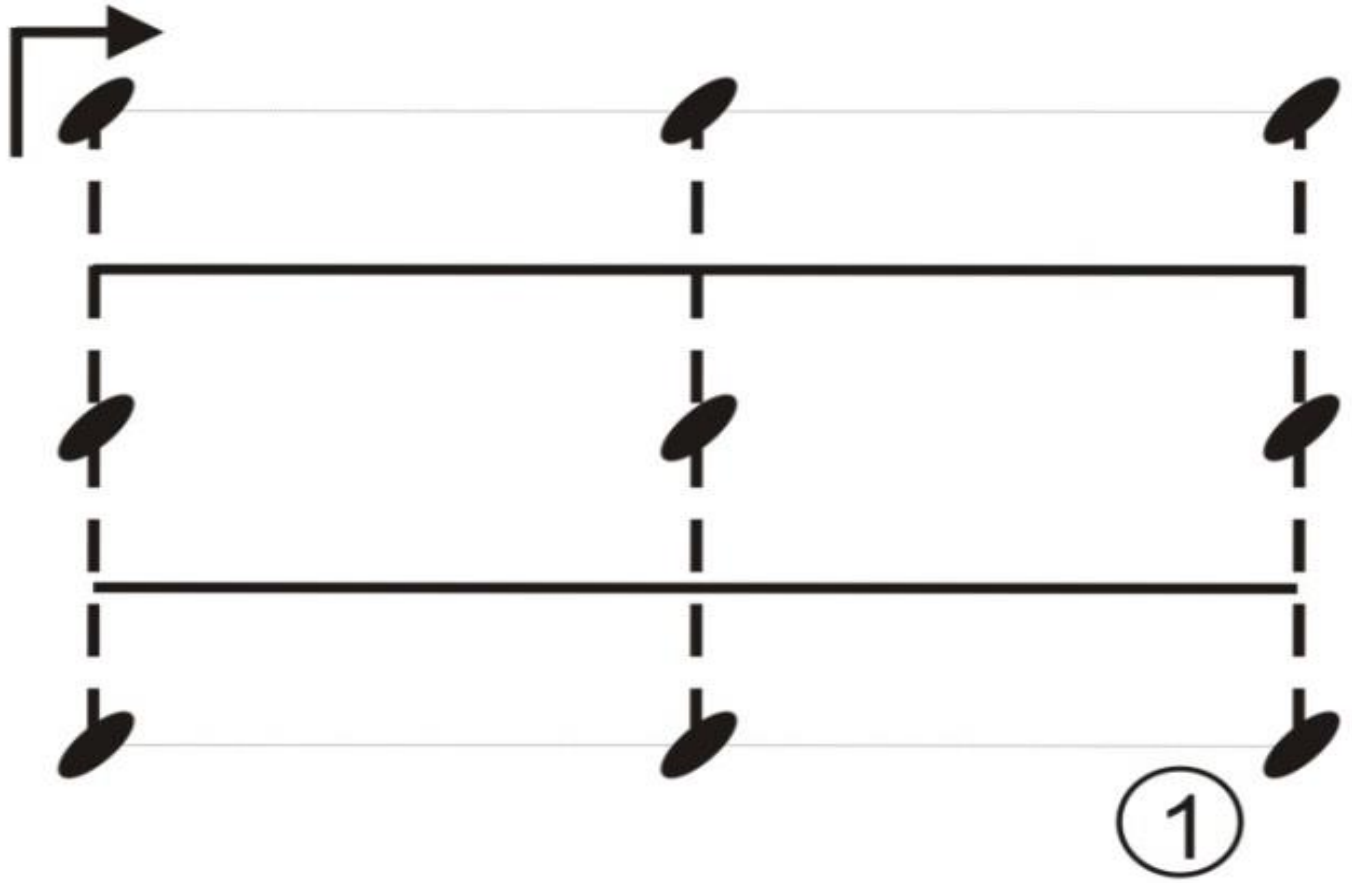

m
a
a’
m’
3

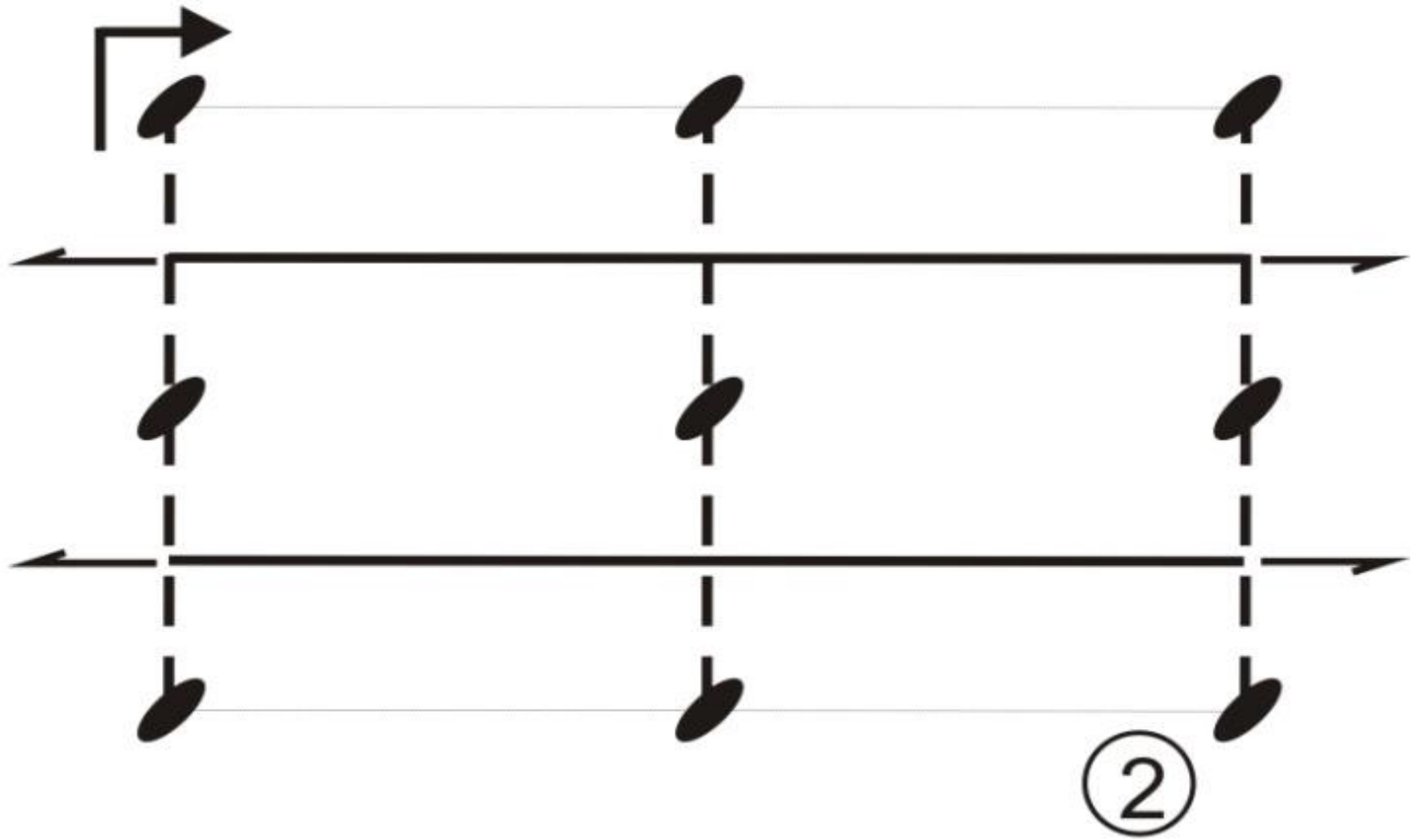

4

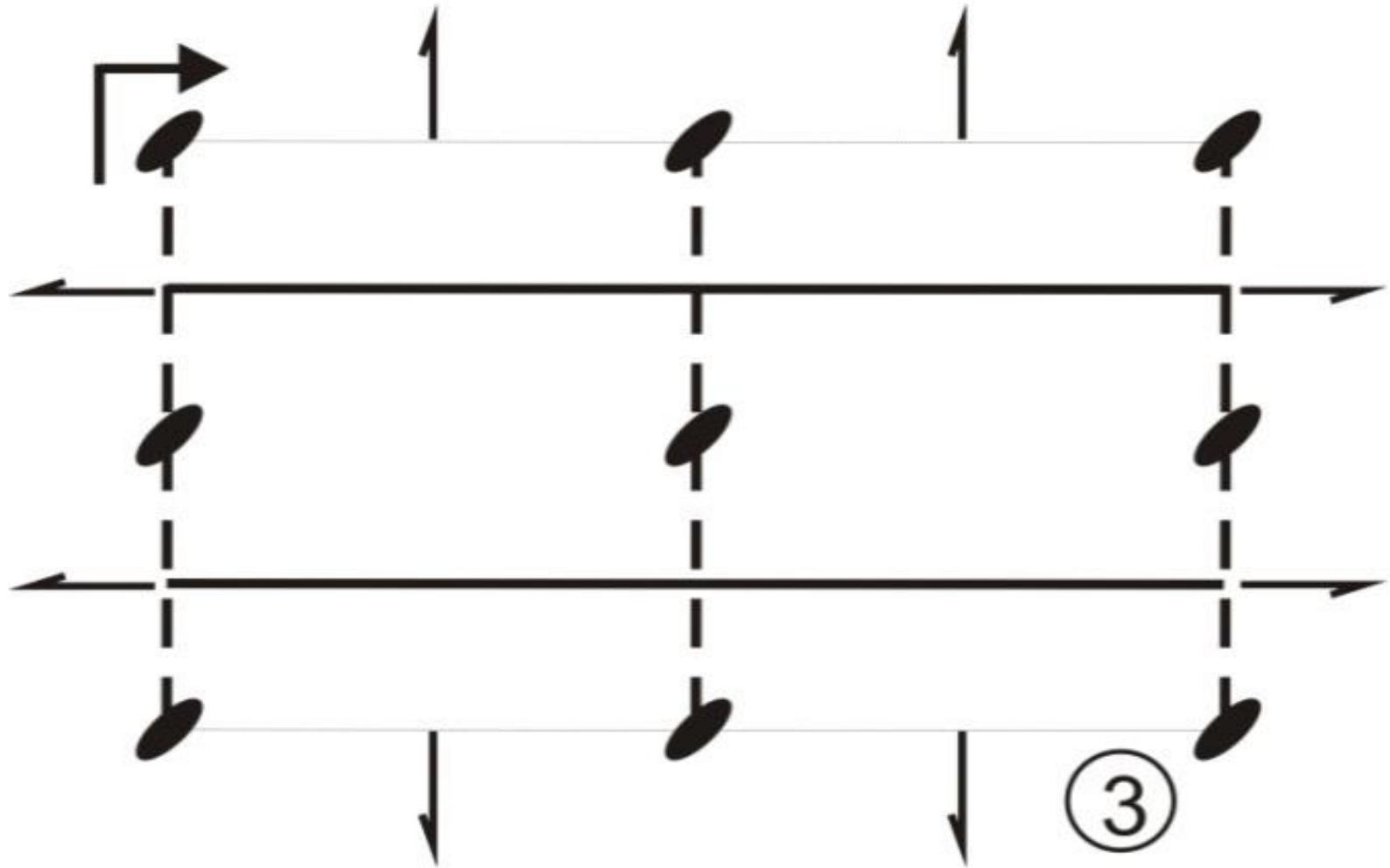

5

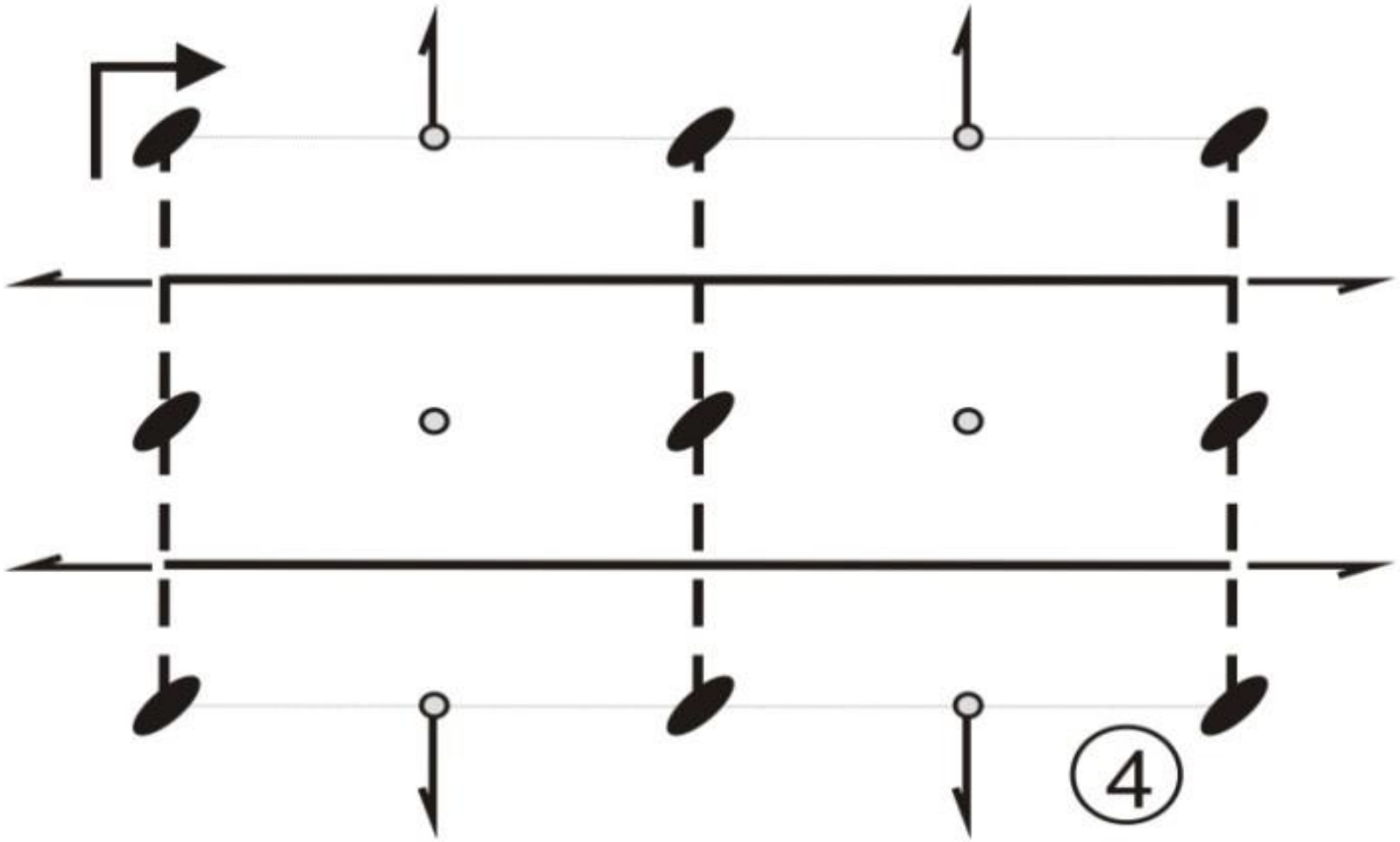

6

Группу *Pmab* можно получить добавлением к уже разобранной группе *Pma2* горизонтальной плоскости скользящего отражения *b*

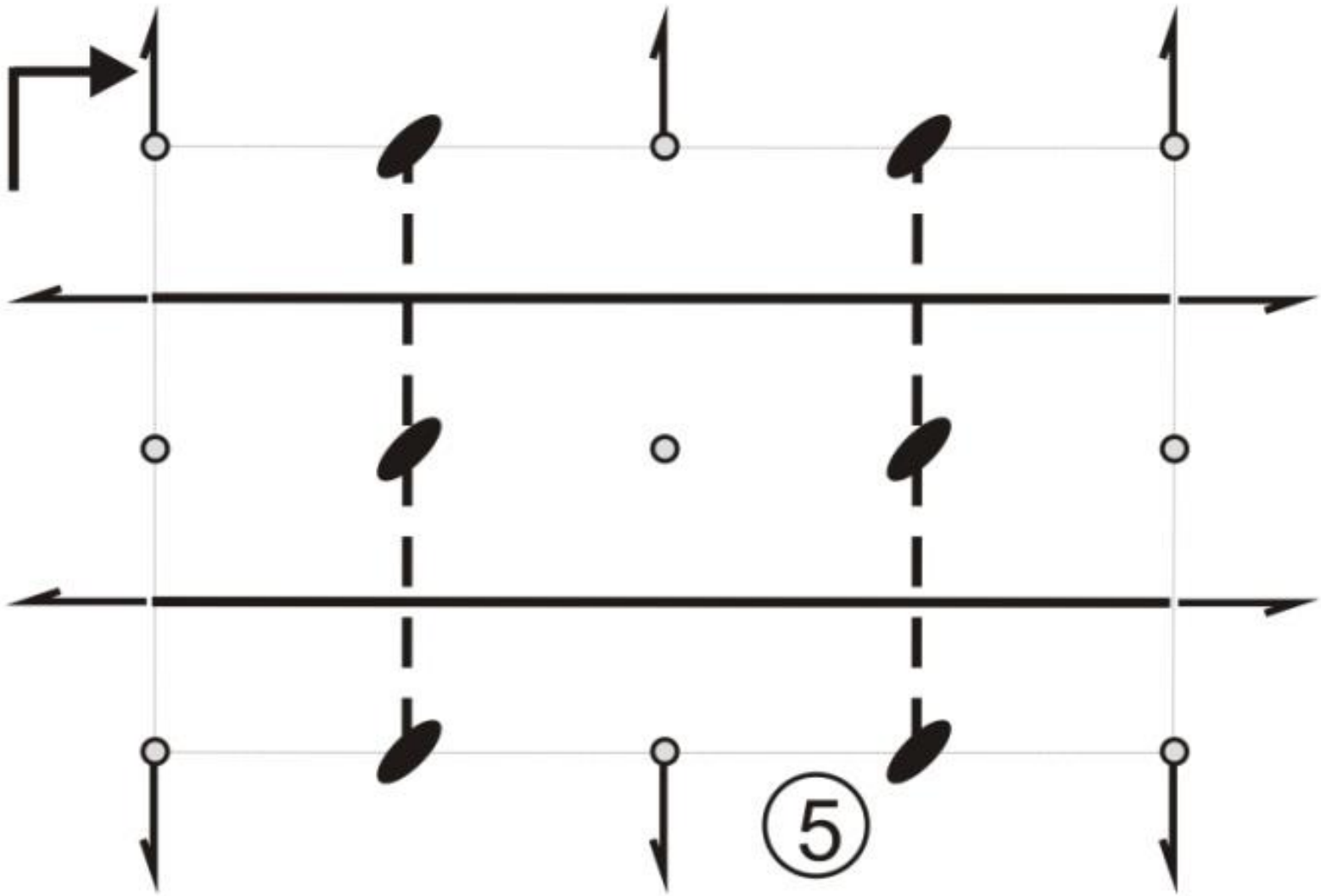


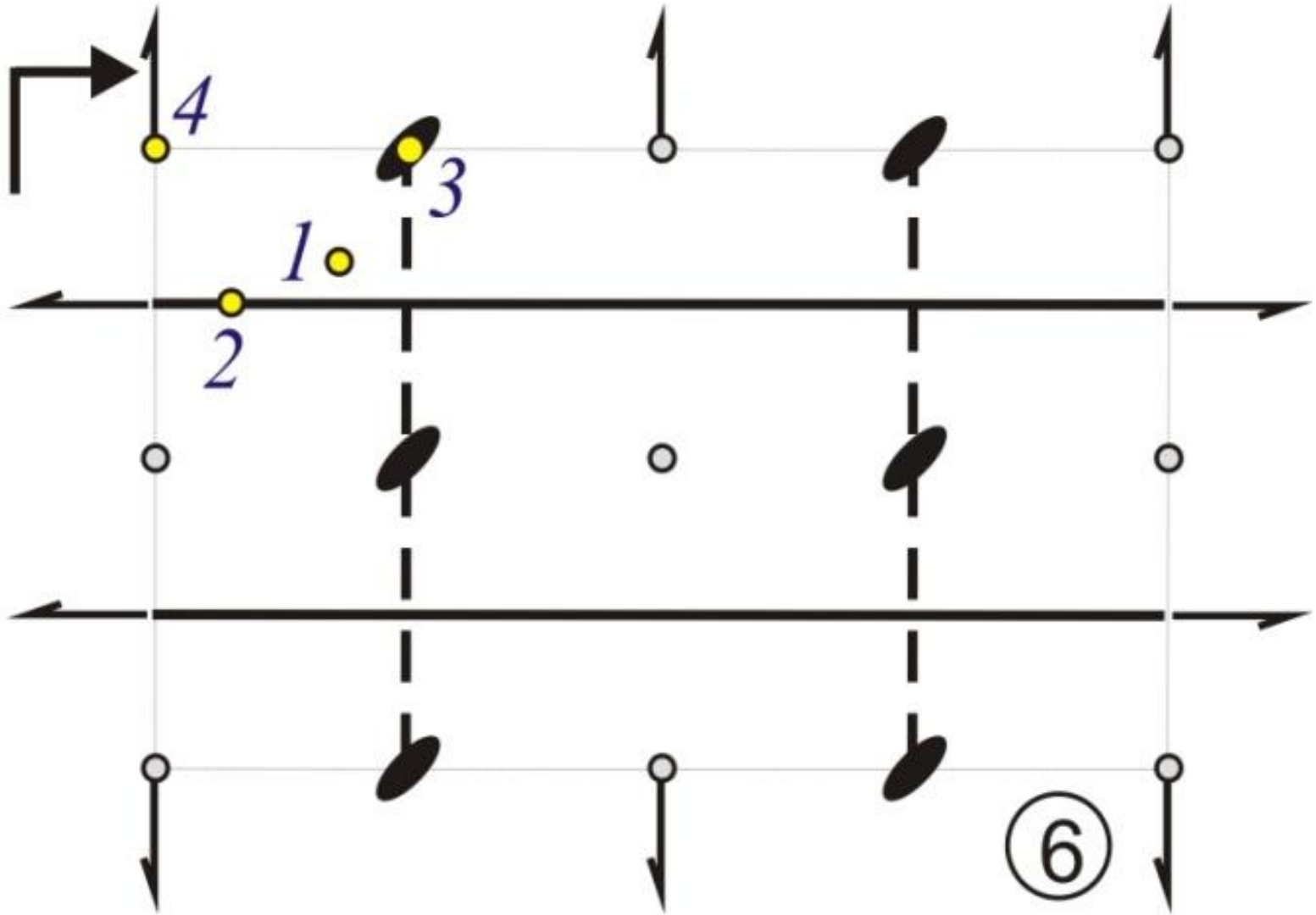

2

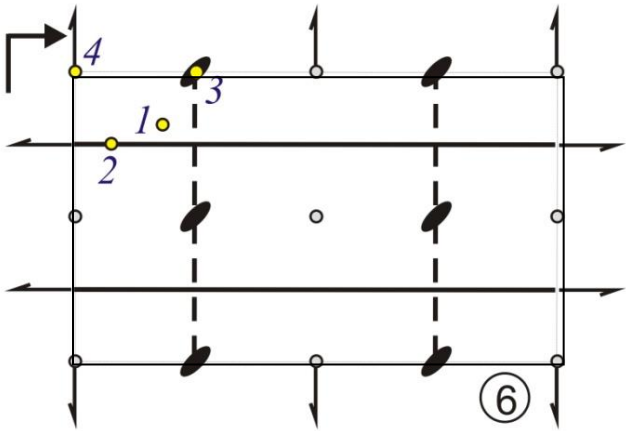

3



Следующим шагом является нахождение центра инверсии, который в этом классе должен неизбежно появиться три раза как результат взаимодействия $m_x \times 2_{1x}$, $b_z \times 2_z$ и $a_y \times 2_{1y}$. Для фиксации центра достаточно взять любую пару. Например, $b_z \times 2_z$

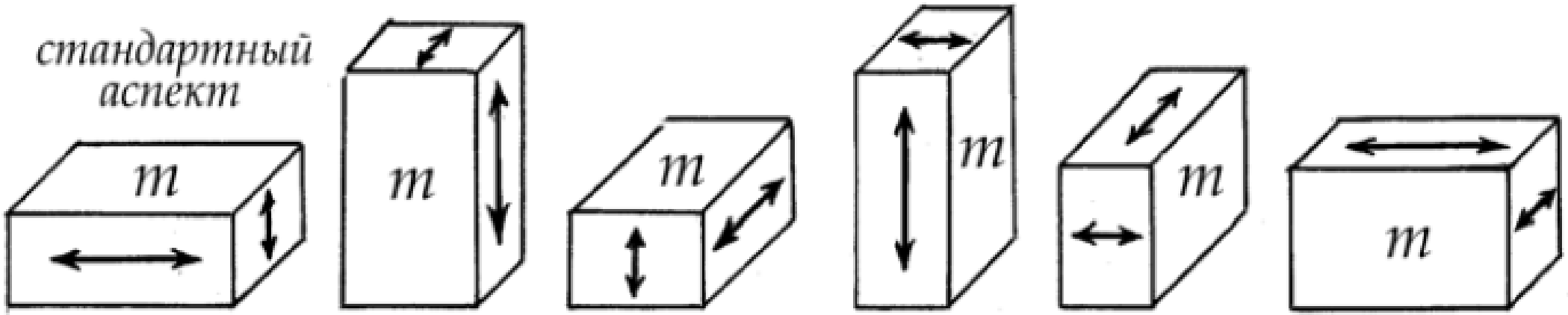

5


4
3
1
2
6



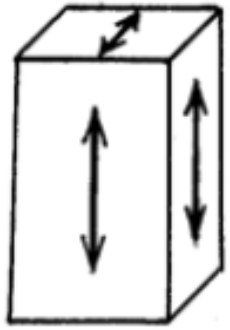
Номер позиции	Симметрия грани (СП)	Величина симметрии позиции (ВСП)	Число степеней свободы (ЧСС)	Кратность ВСГ/ВСП	Координаты
1	1	1	3 (xyz)	8/1 = 8	$x\ y\ z$, $\bar{x}\ \bar{y}\ \bar{z}$, $x{+}½\ \bar{y}\ \bar{z}$, $\bar{x}{+}½\ y\ z$, $x\ y{+}½\ \bar{z}$, $\bar{x}\ \bar{y}{+}½\ z$, $x{+}½\ \bar{y}{+}½\ z$, $\bar{x}{+}½\ y{+}½\ \bar{z}$
2	*m*	2	2(yz)	8/2 = 4	¼ $y\ z$, ¾ $\bar{y}\ \bar{z}$, ¼ $y{+}½\ \bar{z}$, ¾ $\bar{y}{+}\ ½\ z$
3	2	2	1(z)	8/2 = 4	0 ¼ z, 0 ¾ $\bar{z}$, ½ ¾ $\bar{z}$, ½ ¼ z
4	$\bar{1}$	2	0	8/2 = 4	0 0 0, ½ 0 0, 0 ½ 0, ½ ½ 0

А если повернуть набок? *Pmab* – 6 клонов!

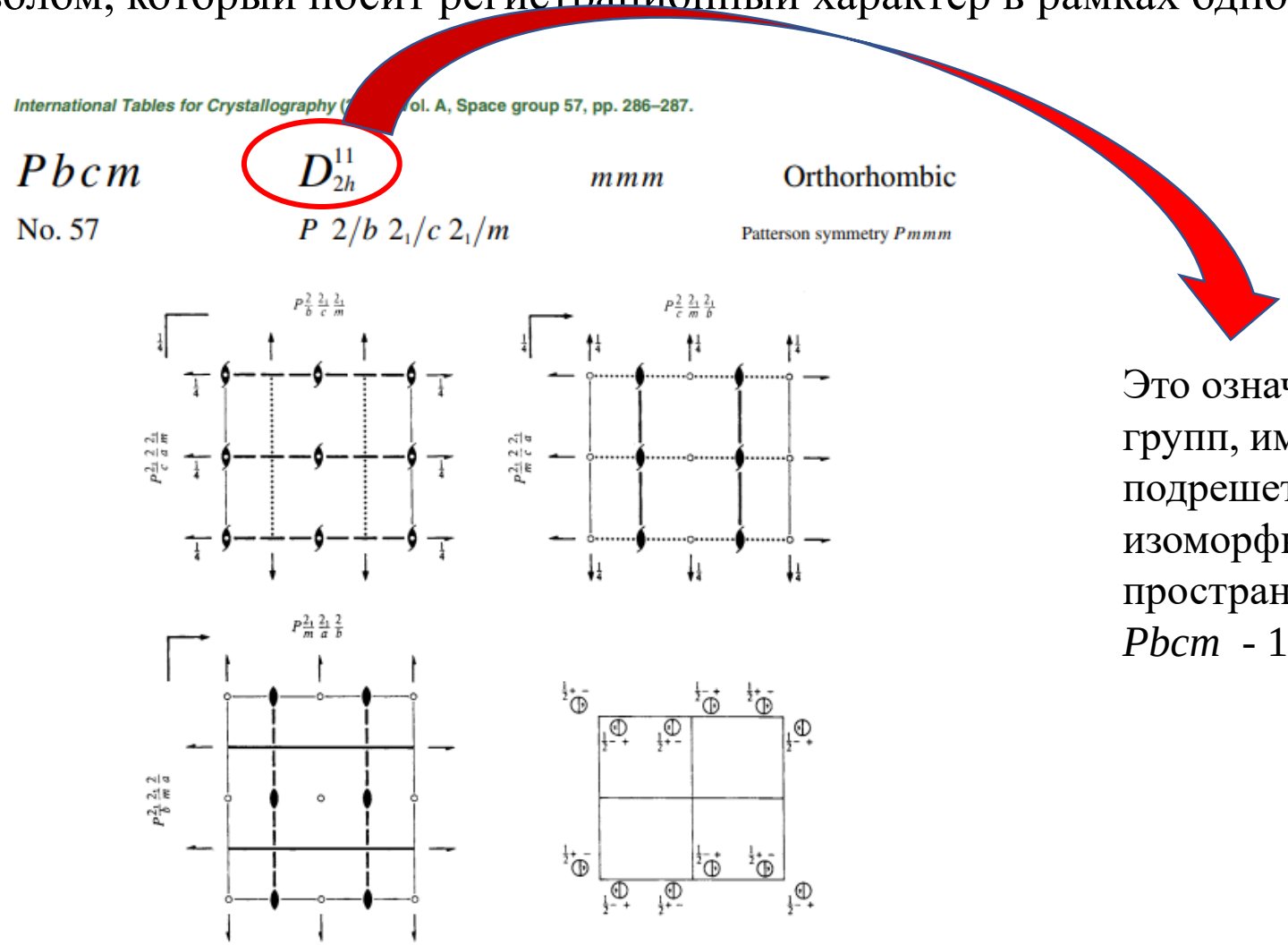


$$Pbcm = Pmca = Pcam = Pcmb = Pbma = Pmab$$

Плоскости скользящего отражения ***a, b*** и ***c*** с трансляционной компонентой, ориентированной вдоль одной из координатных осей, изменяют свои наименования в зависимости от ориентации относительно координатных осей. Обозначения же плоскостей ***n*** и ***m*** не меняются в зависимости от их ориентации относительно координатных направлений.



В Интернациональных таблицах приведены все возможные установки для каждой группы. Для однозначного определения пространственной группы приводится символ Шенфлиса с цифровым надстрочным символом, который носит регистрационный характер в рамках одного символа



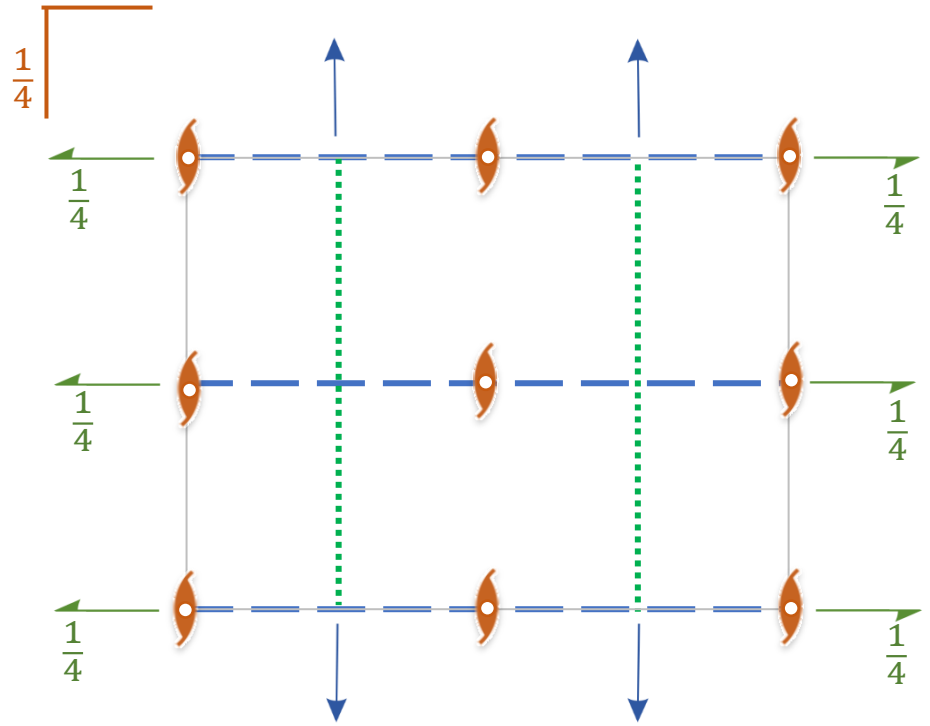
International Tables for Crystallography (*Vol. A, Space group 57, pp. 286–287.*

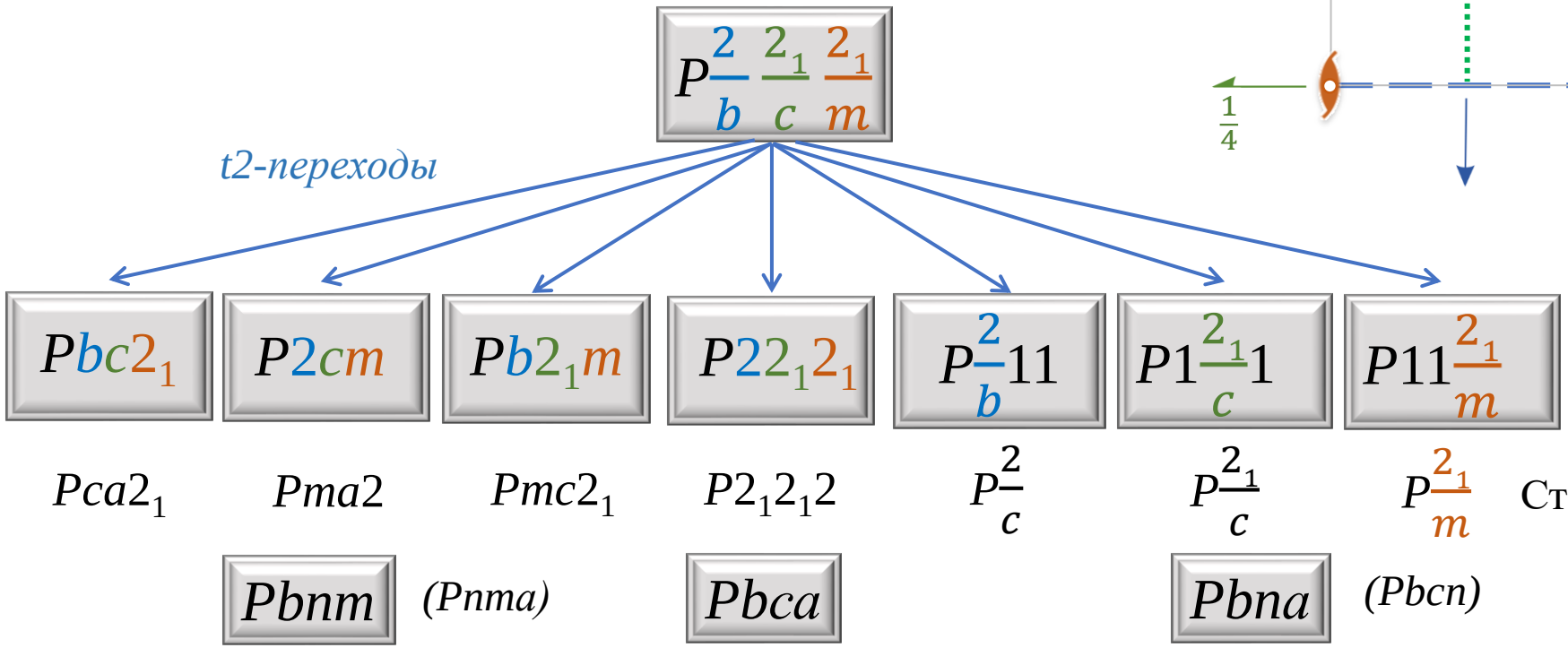
Pbcm D_{2h}^{11} *mmm* Orthorhombic

No. 57 $P\ 2/b\ 2_1/c\ 2_1/m$ Patterson symmetry *Pmmm*

Это означает, что среди всех групп, имеющих подрешеточный комплекс изоморфный *mmm*, пространственная группа *Pbcm* - 11-ая

Максимальные **неизоморфные** подгруппы

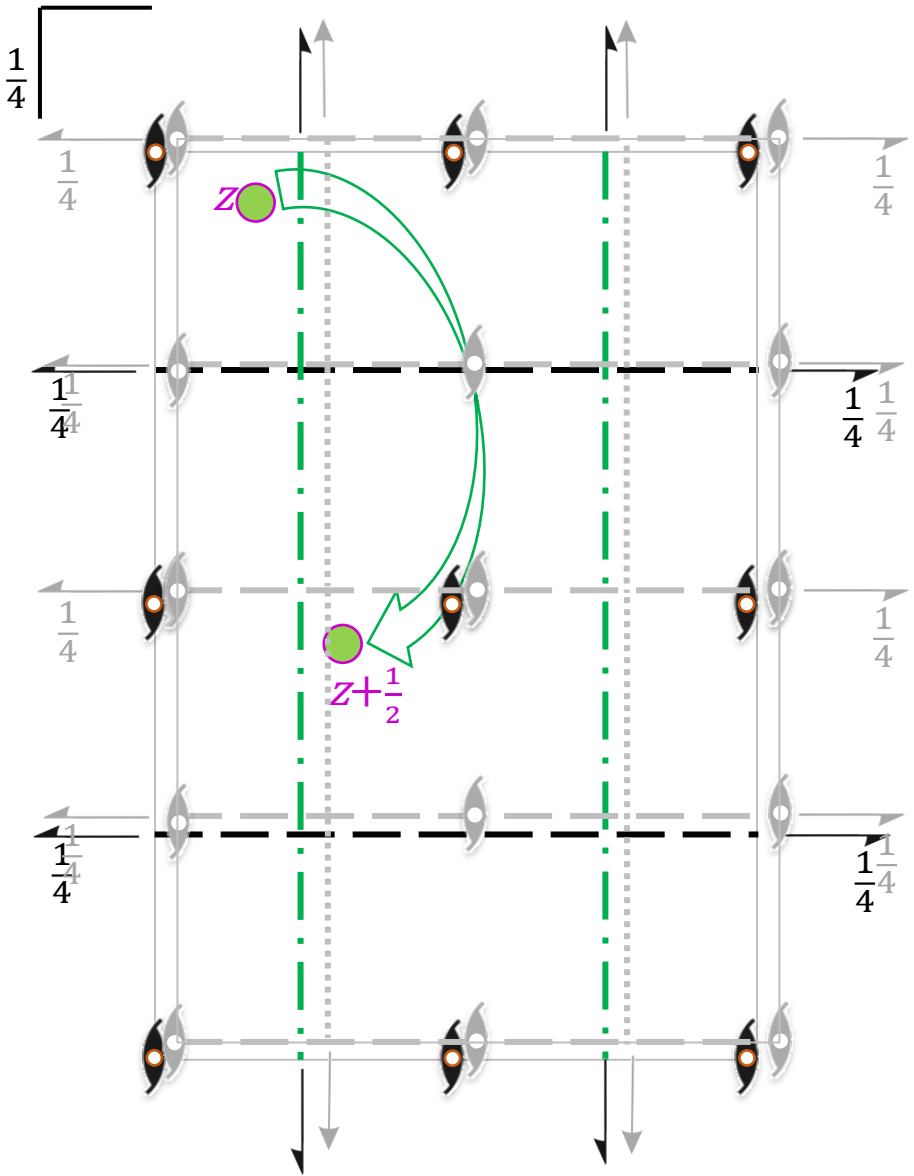




Установка в группе *Pbcm*

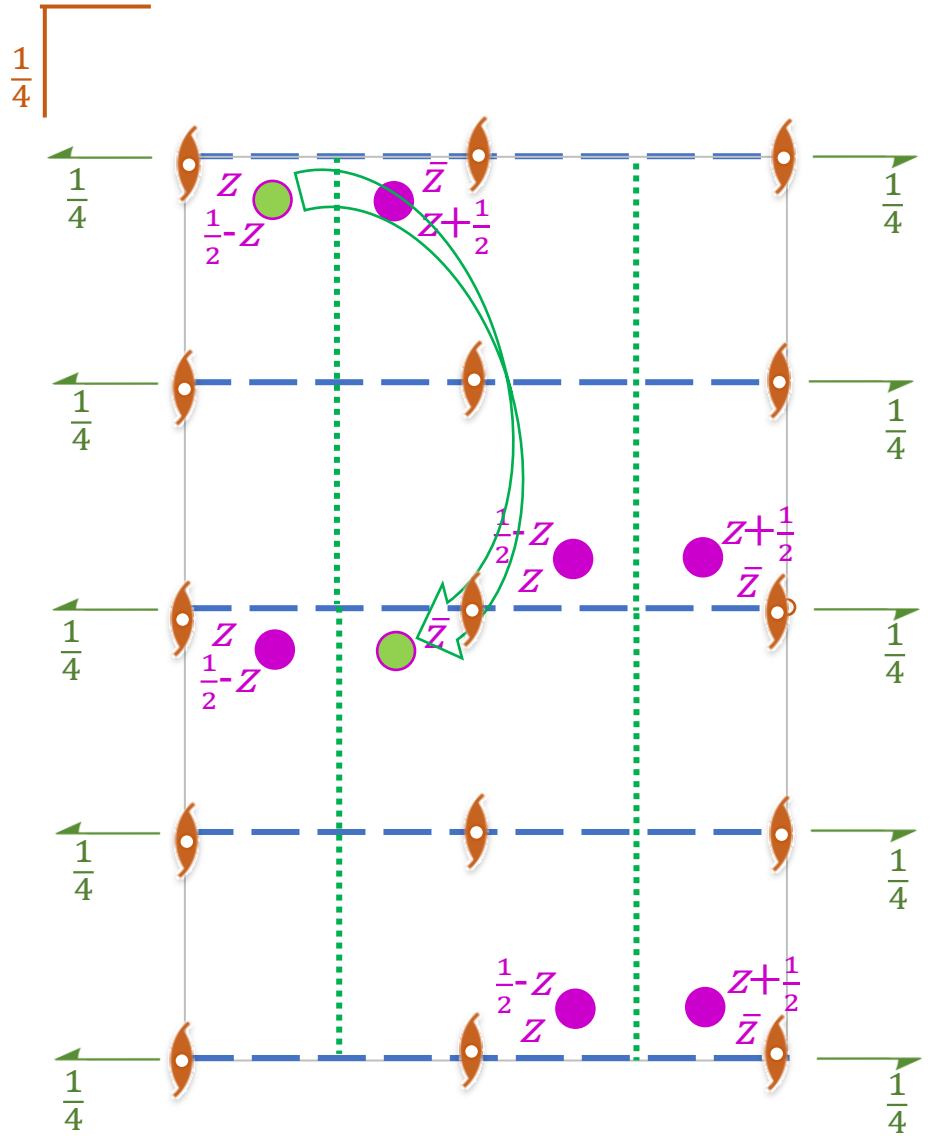
Стандартная установка

Максимальная **неизоморфная** подгруппы с удвоенным параметром ***a***



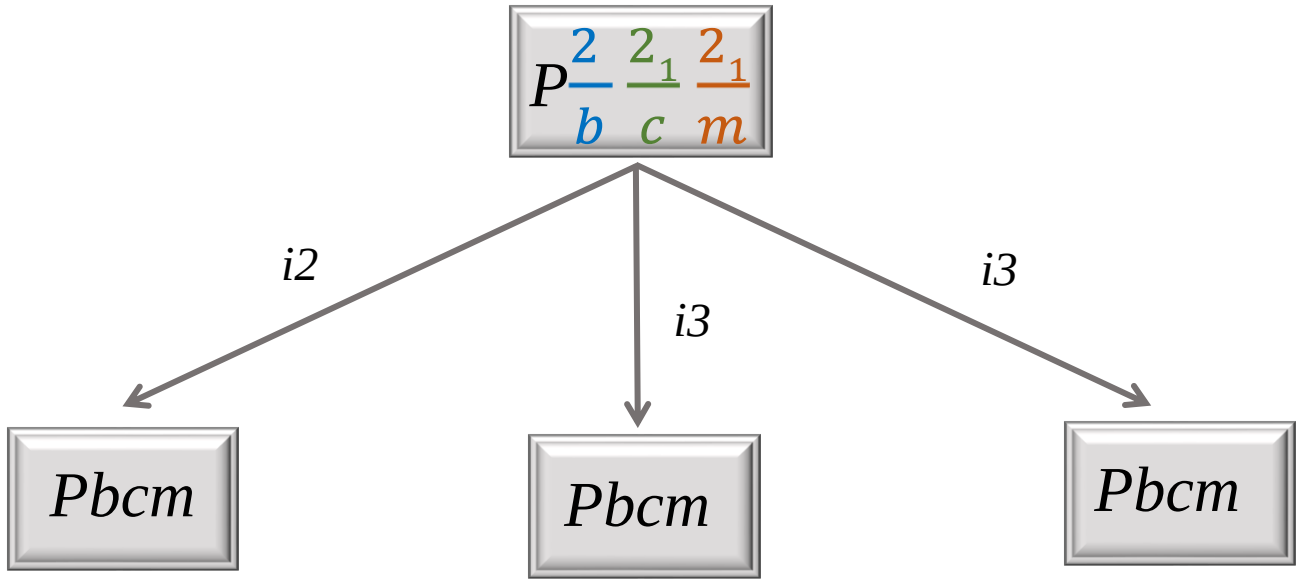
$P\frac{2}{b}\frac{2_1}{c}\frac{2_1}{m}$

$P\frac{2_1}{b}\frac{2_1}{n}\frac{2_1}{m}$



Плоскость c_y в удвоенной по оси x ячейке одновременно является и n_y-плоскостью

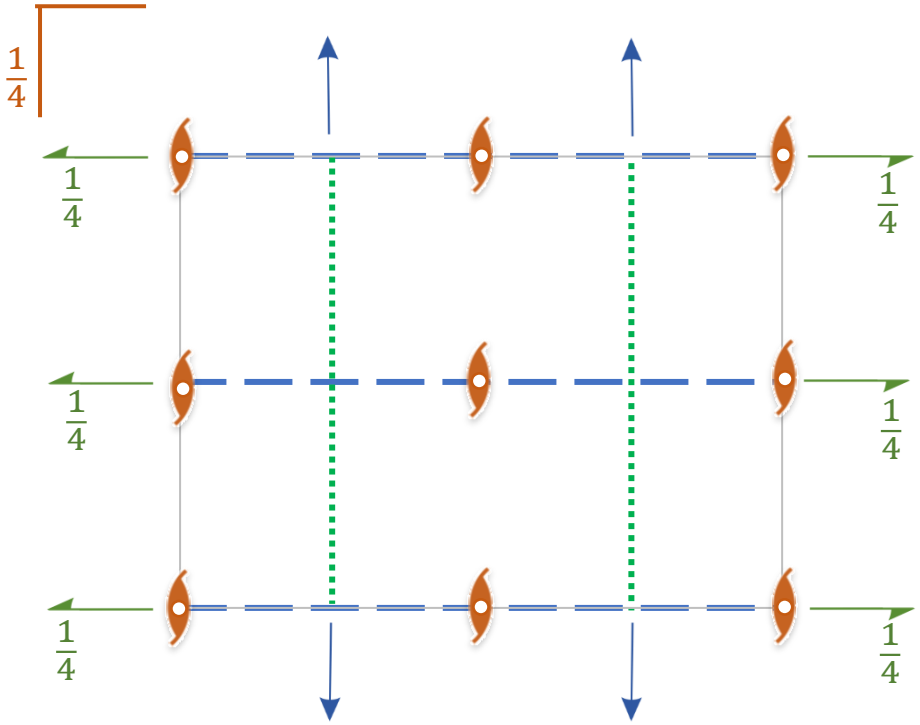
Максимальные **изоморфные** подгруппы

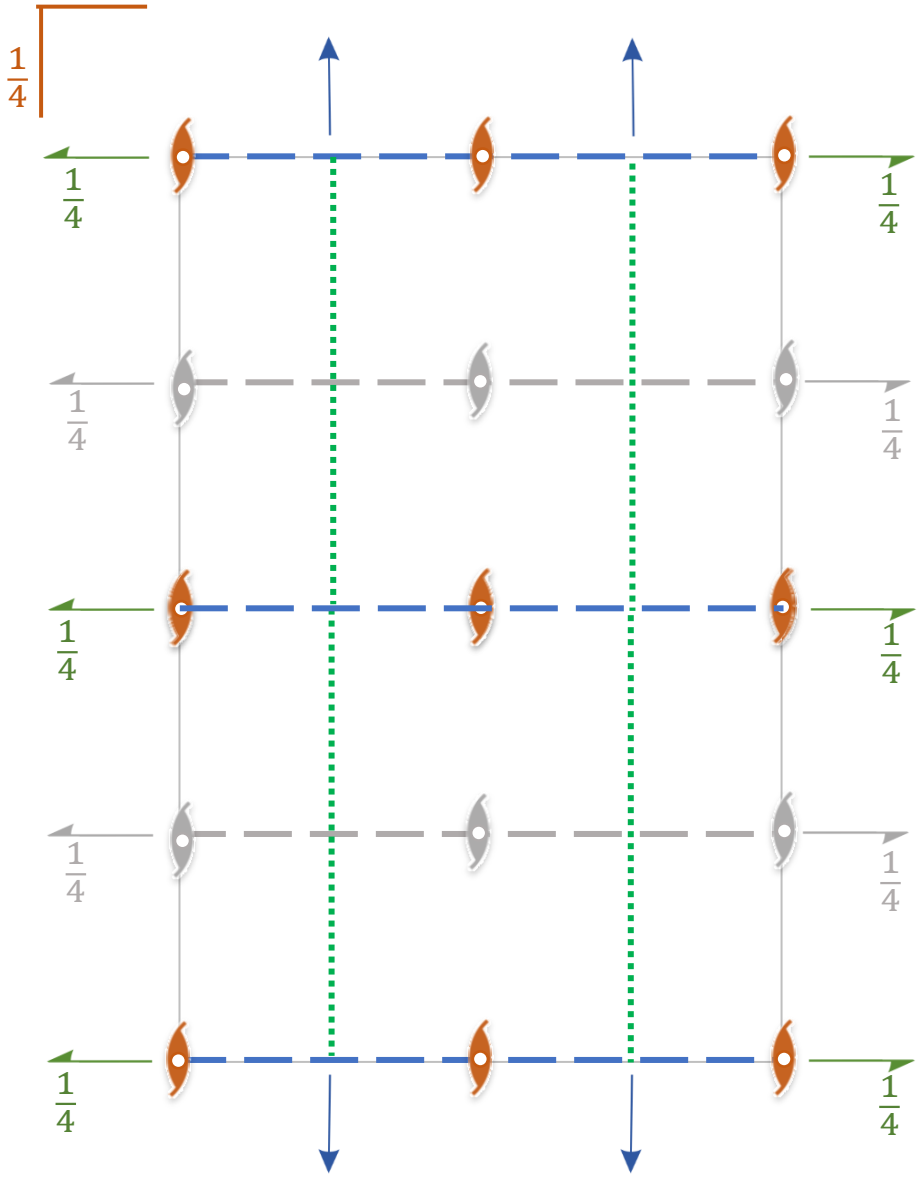


С удвоенным параметром 2*a*

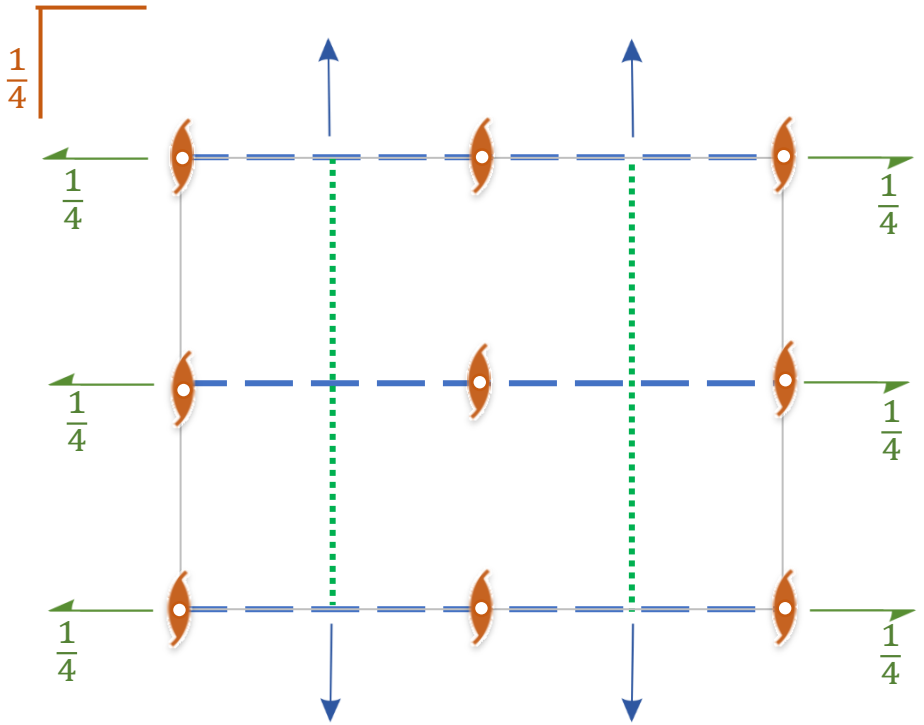
С утроенным параметром 3*b*

С утроенным параметром 3*c*





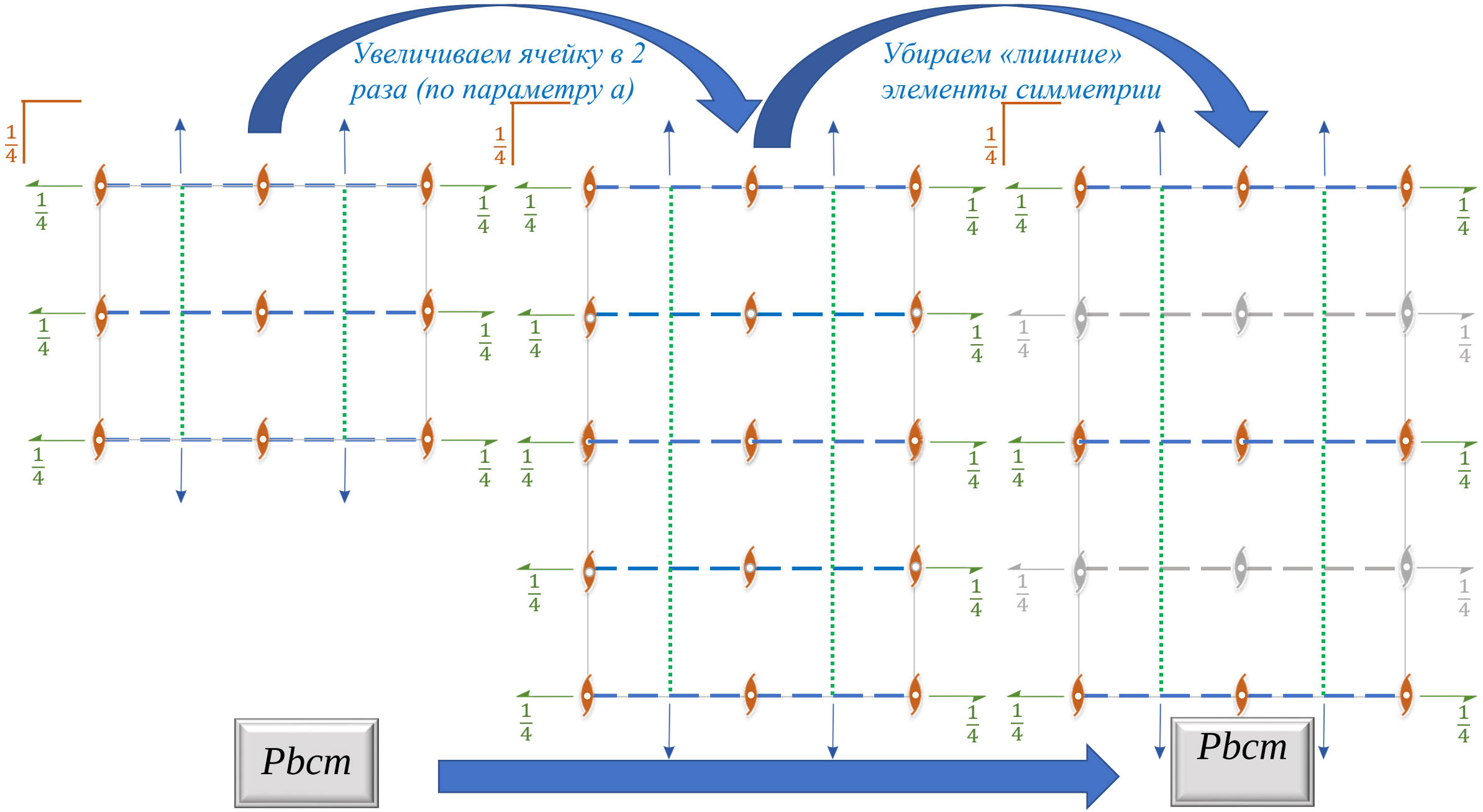
Максимальная изоморфная подгруппы ***Pbcn***



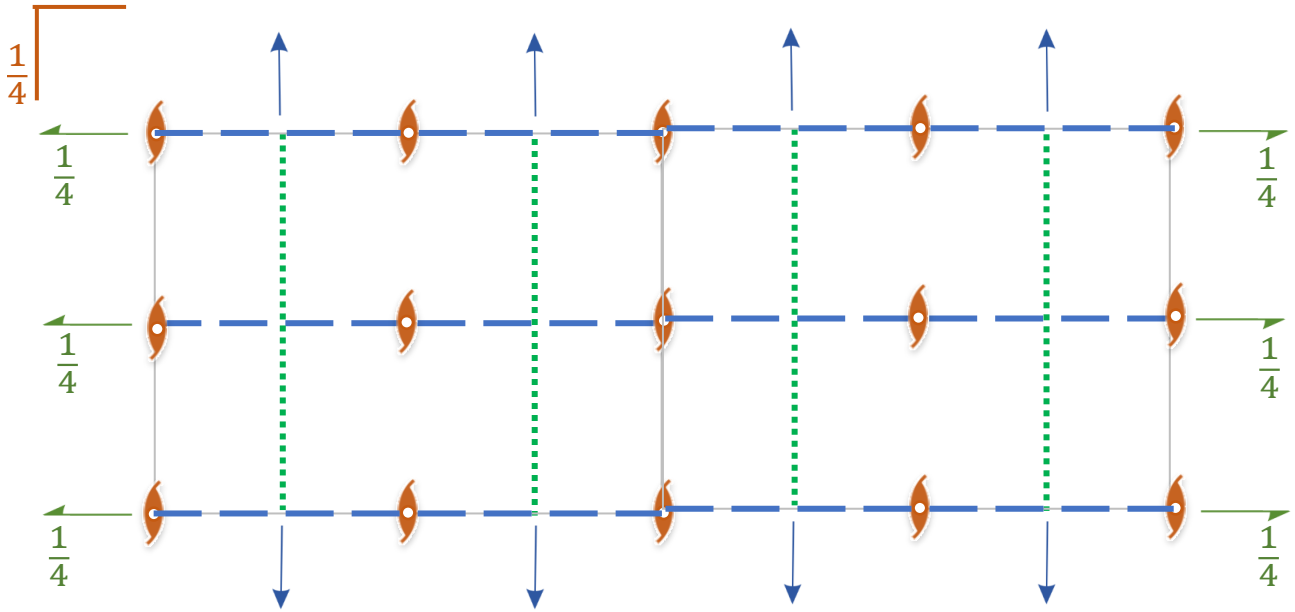
Что поменялось?

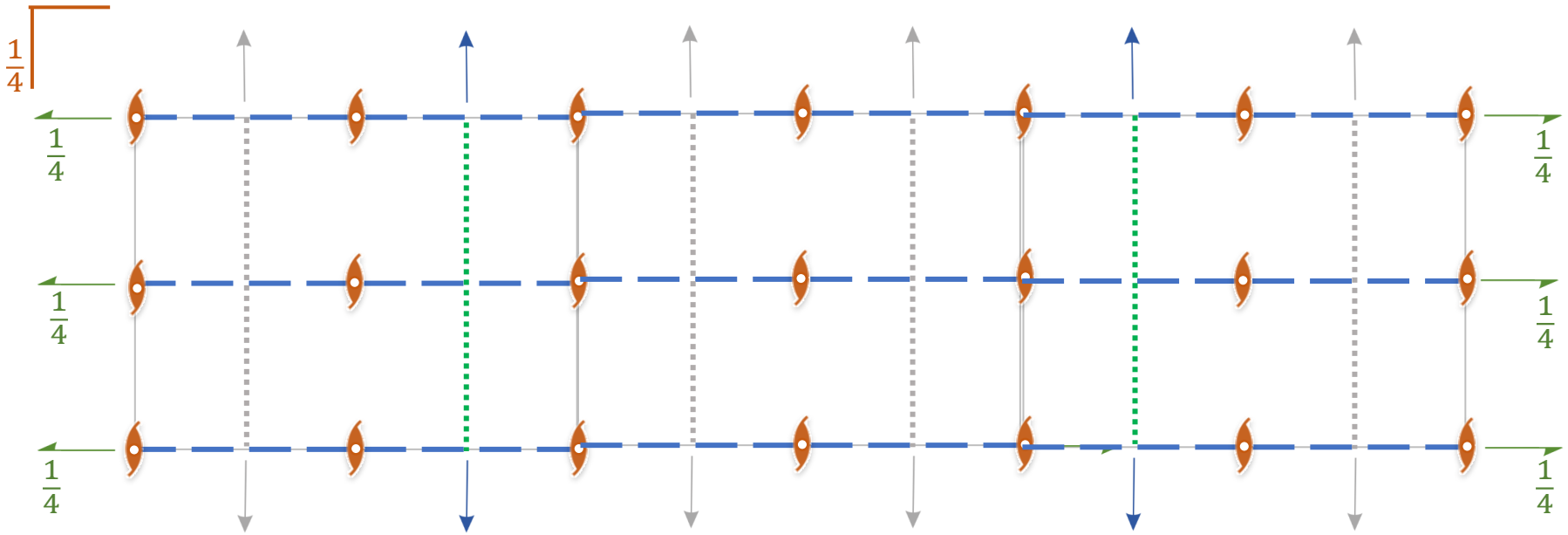
Pbcm ← *Pbcm*

Максимальная изоморфная подгруппы ***Pbcn*** с сохранением всех элементов симметрии в удвоенной по параметру ***a*** ячейке



Максимальная изоморфная подгруппы *Pbcn* с сохранением всех элементов симметрии в утроенной по параметру *b* ячейке



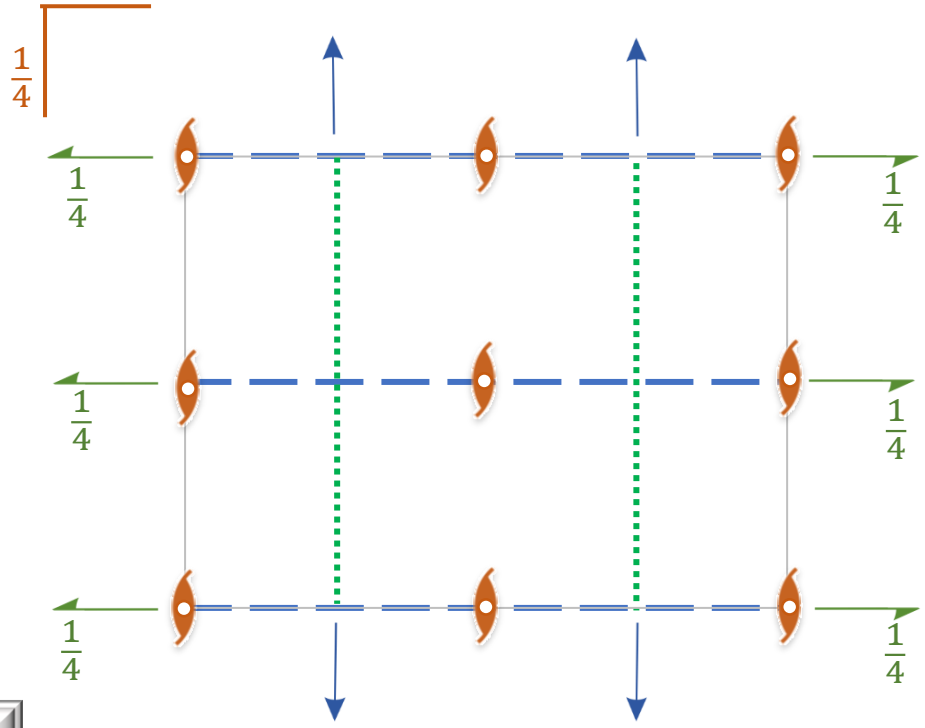


Удвоенная по *b* не воспроизводит элементы симметрии группы

Минимальные неизоморфные надгруппы

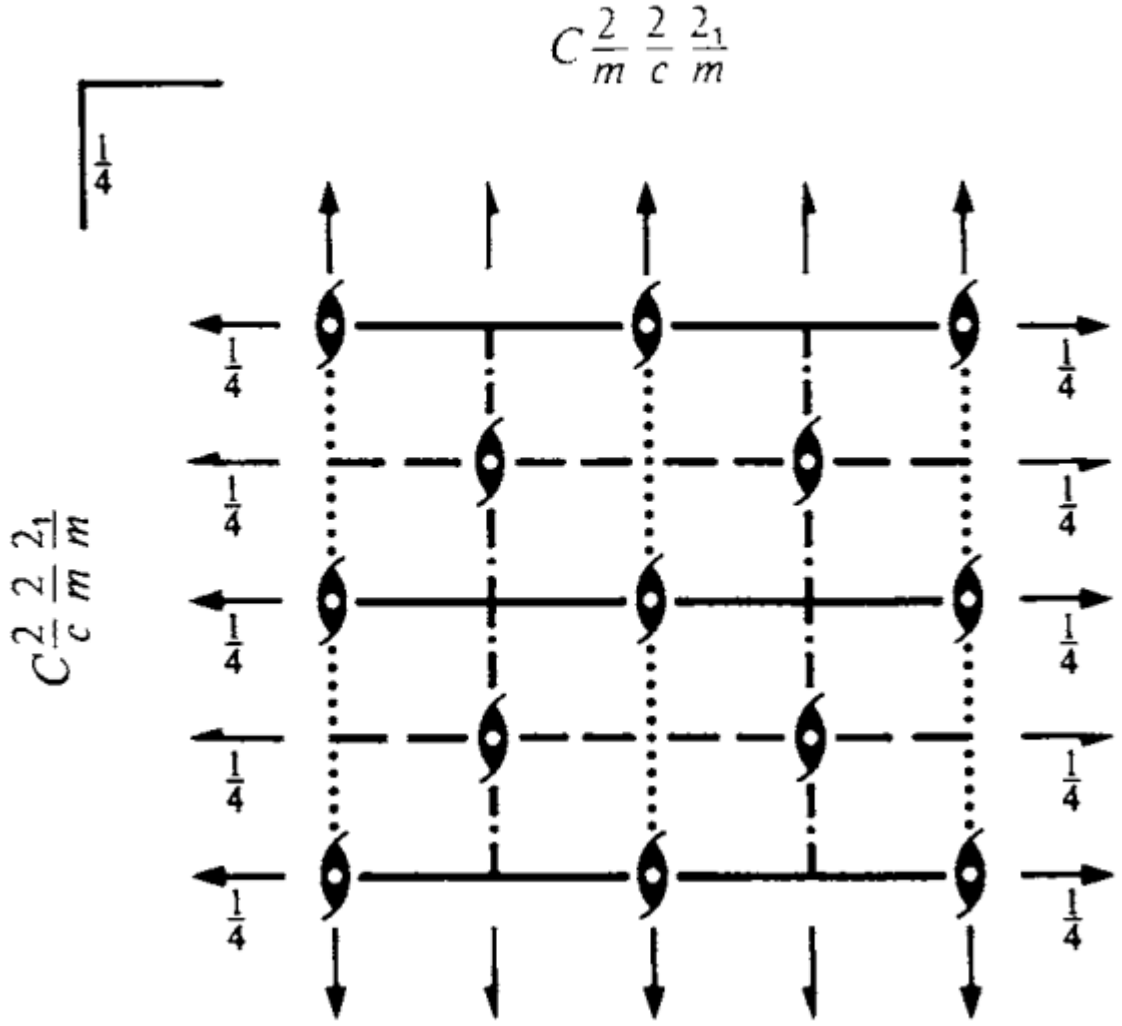
$P\frac{2}{b}\frac{2_1}{c}\frac{2_1}{m}$

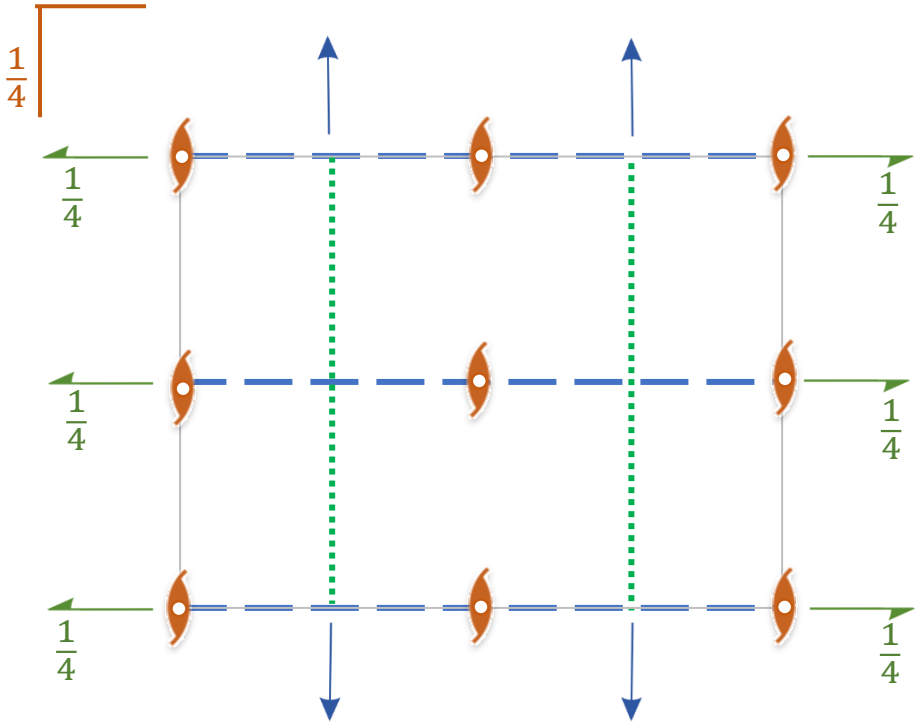
Cmcm	*Bbem*	*Aemm*	*Ibam*	*Pmcm*	*Pbmm*	Установка, соответствующая группе
	Cmce	*Cmme*		*(Pmma)*	*(Pmma)*	Стандартная установка
				С уменьшенным вдвое параметром b	С уменьшенным вдвое параметром c	



Максимальные неизоморфные надгруппы

Cmcm

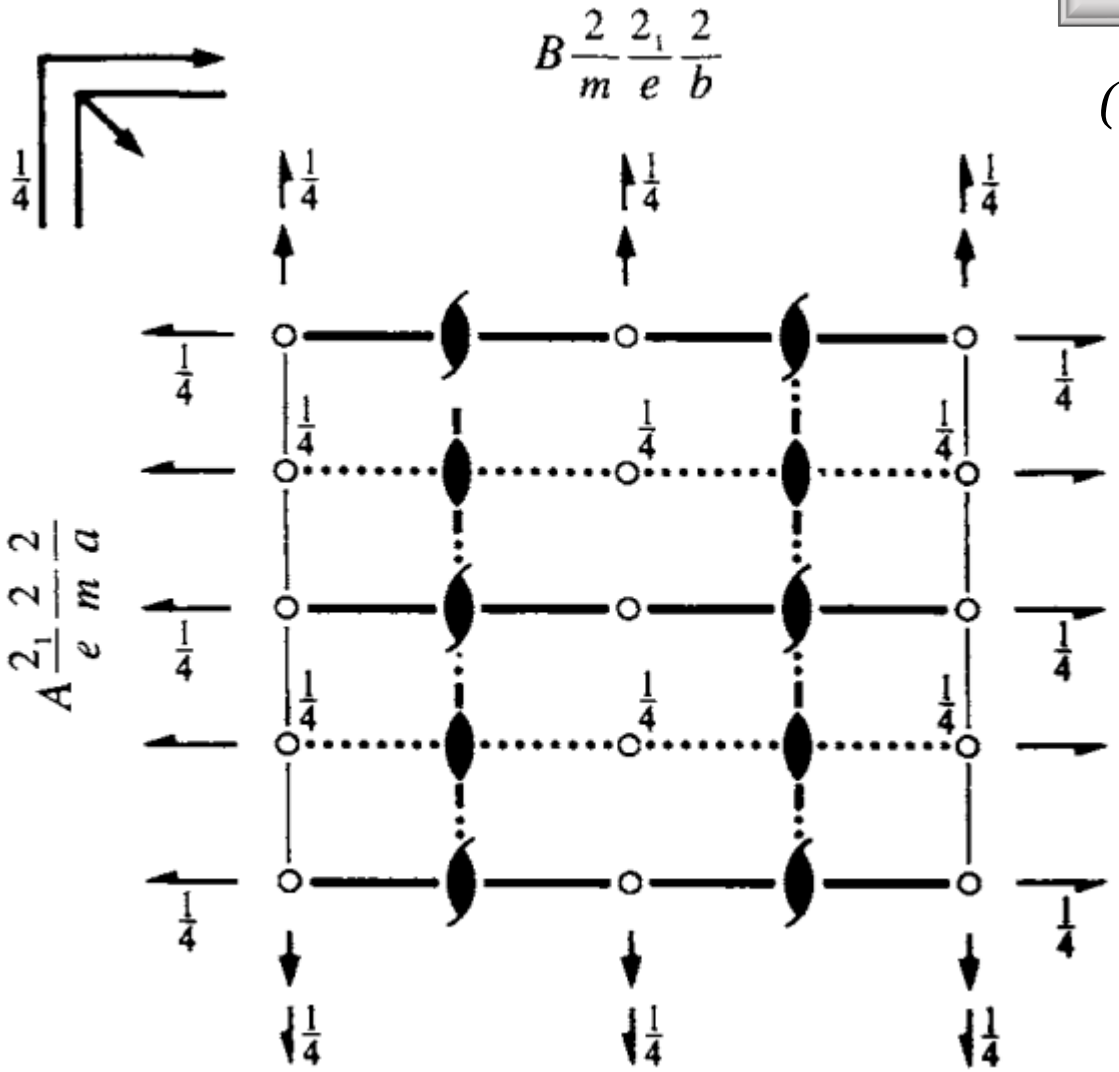


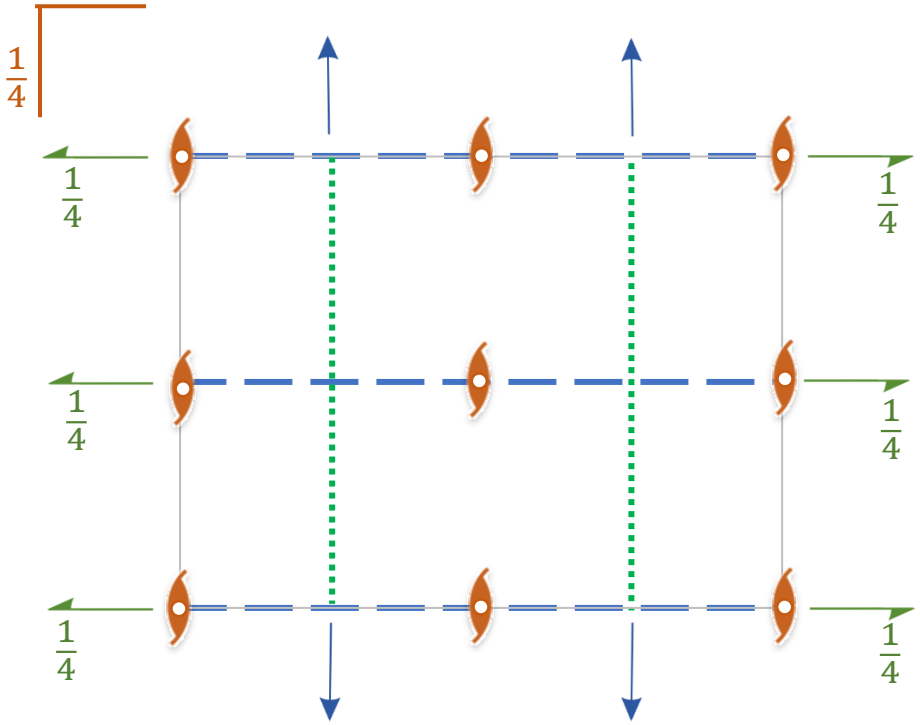


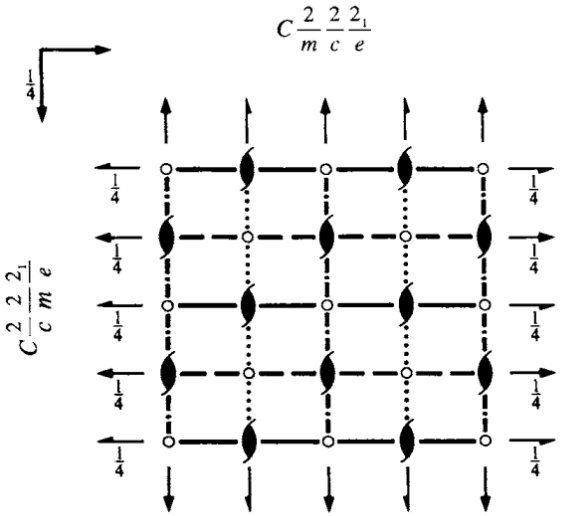
Максимальные неизоморфные надгруппы

Bbem

(Cmce)



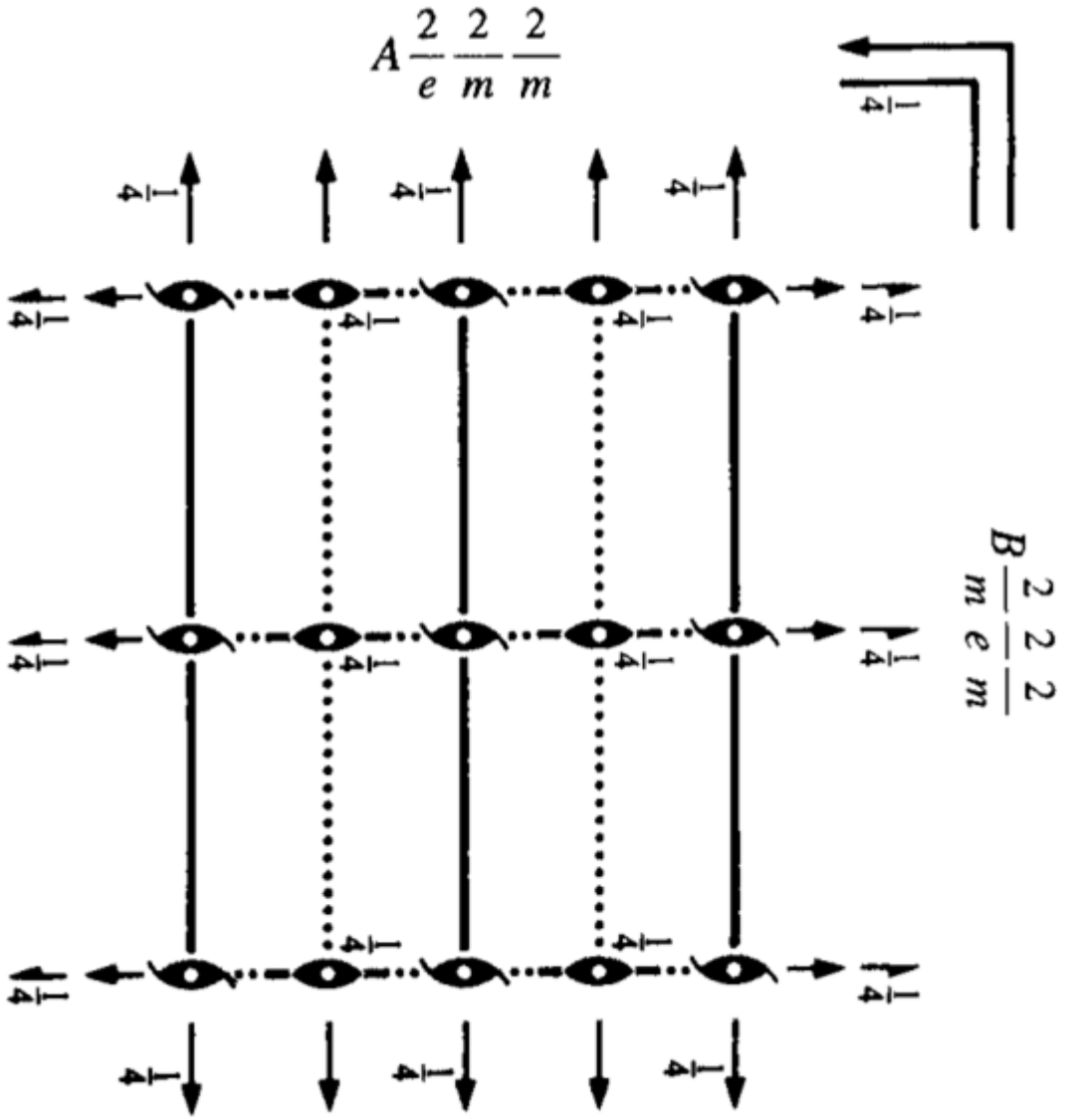


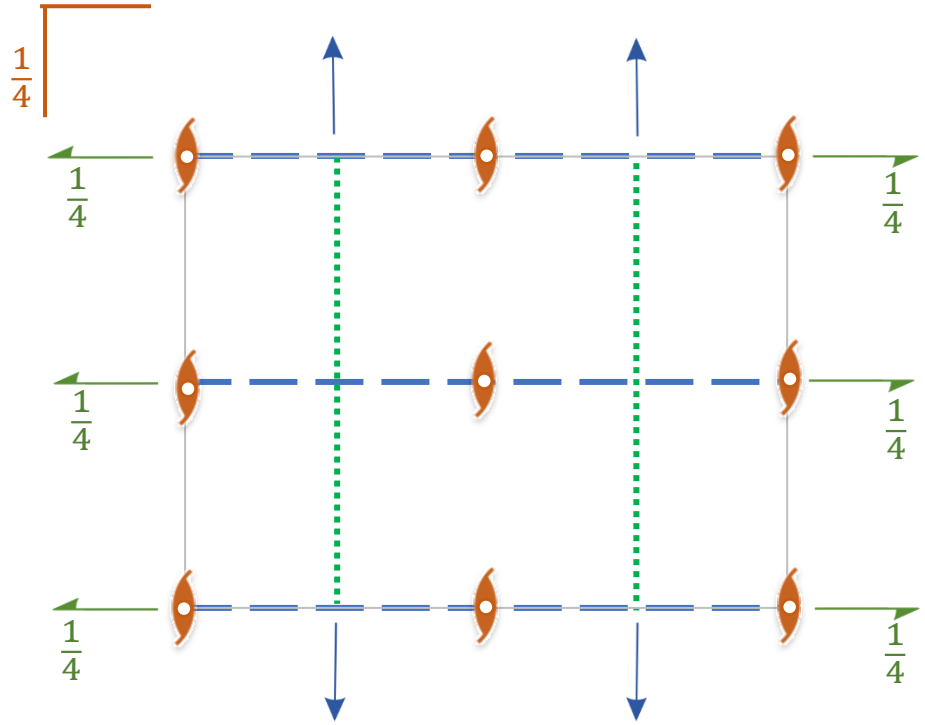


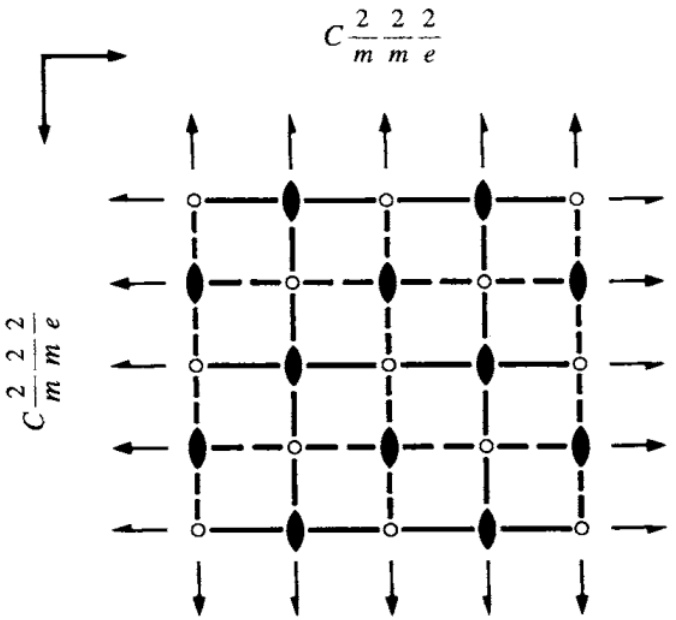
Максимальные неизоморфные надгруппы

Aemm

Cmme

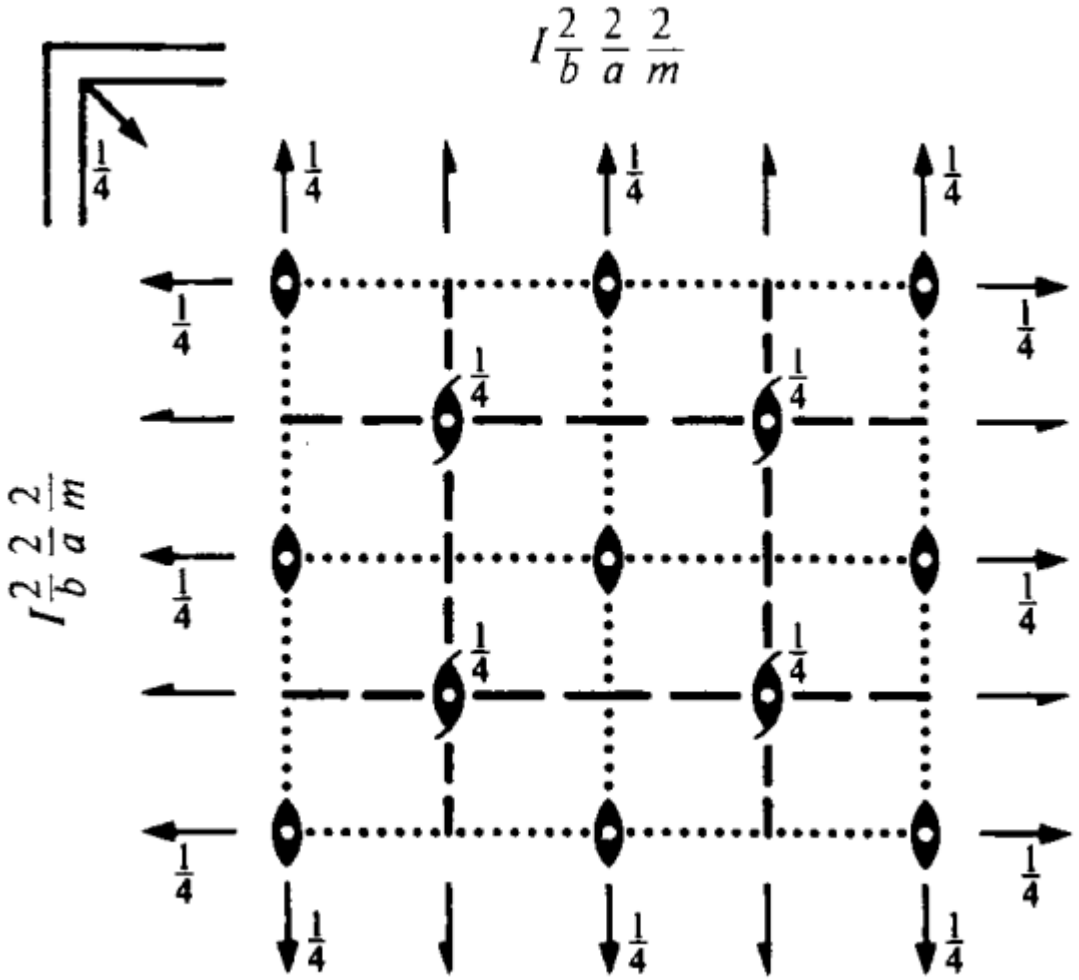


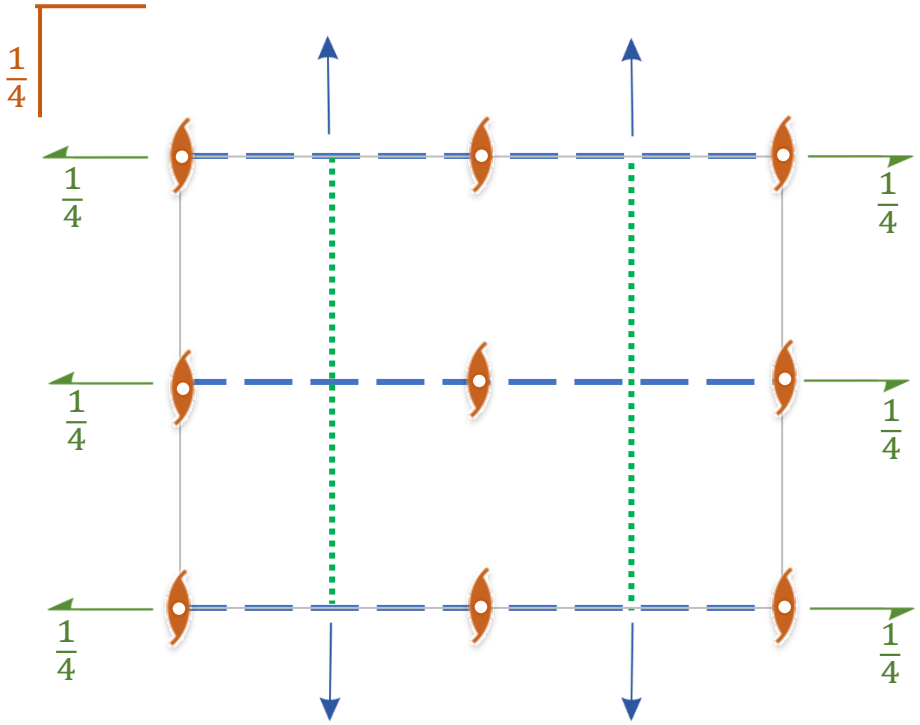




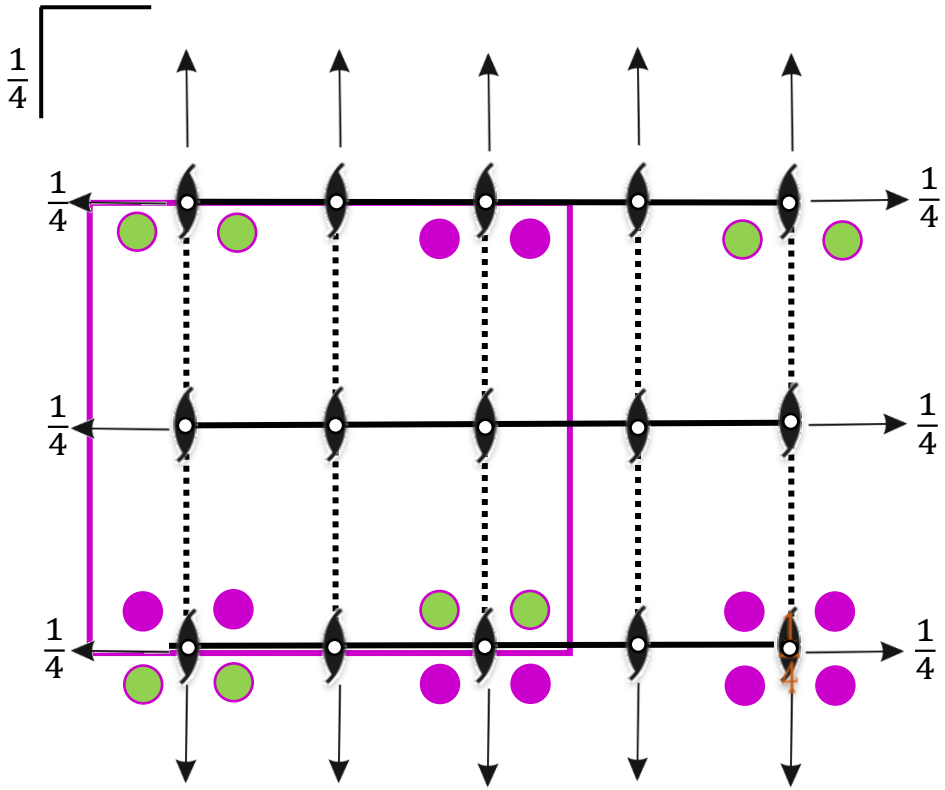
Максимальные неизоморфные надгруппы

Ibam





Максимальные неизоморфные надгруппы



Pmcm

(Pmma)

С уменьшенным вдвое параметром *b*

