

# Занятие 7

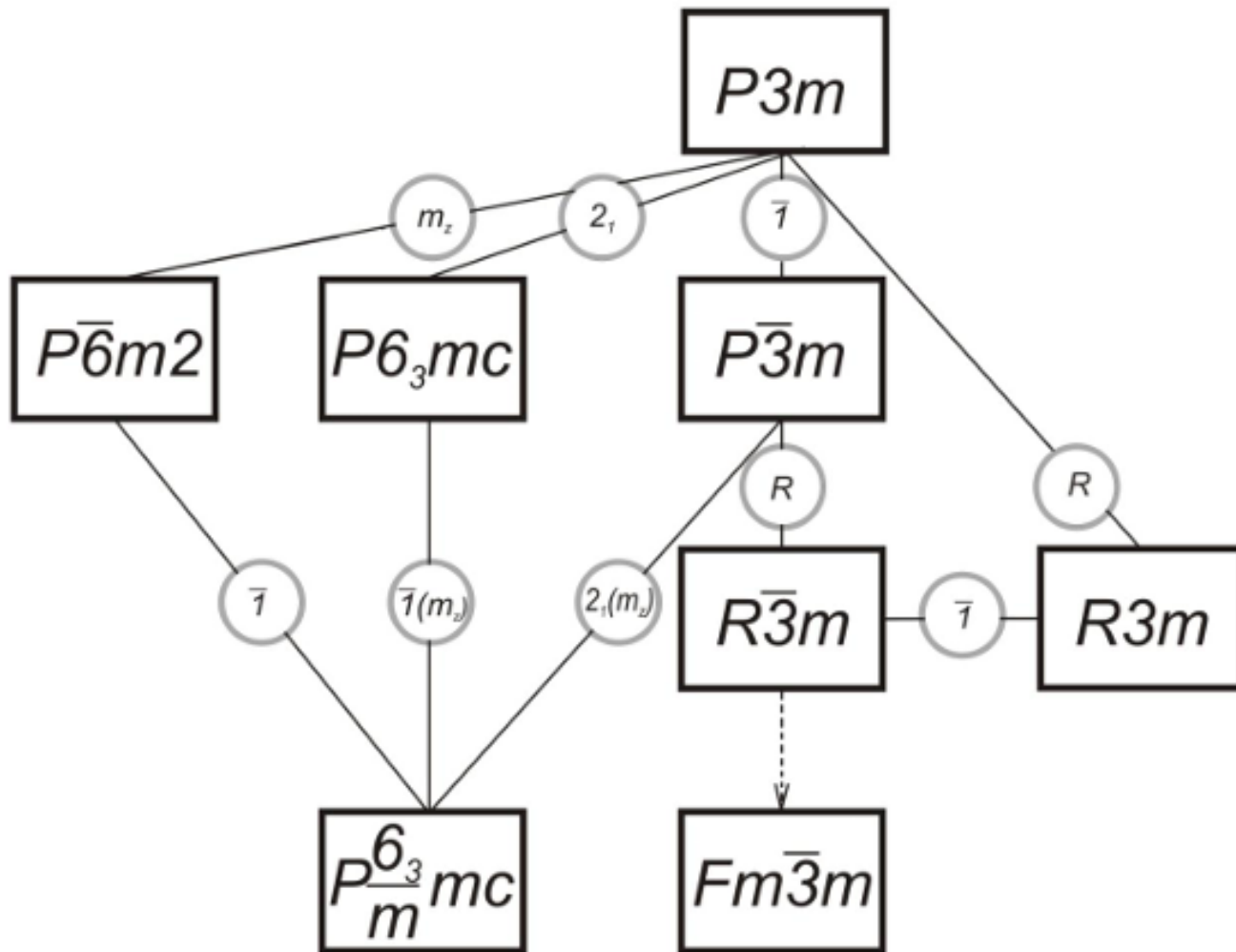
## Симметрия многослойных ПУ и структур на их основе



По симметрии все многослойные плотнейшие упаковки относятся к гексагональной сингонии с  $P$  или  $R$  решетками Браве, и для них возможно всего 7 пространственных групп:  $P6_3/mmc$ ,  $P6_3mc$ ,  $P6\bar{m}3$ ,  $P3\bar{m}$ ,  $P3m1$ ,  $R3\bar{m}1$ ,  $R3m1$ , из которых минимальным набором элементов симметрии обладает группа  $P3m1$ .

Последняя, таким образом, является максимальным делителем для всех перечисленных пространственных групп, которые могут быть выведены путем добавления одного или нескольких элементов симметрии к минимальному набору.

# Возможные симметрии ПУ



Таковыми элементами симметрии являются:

- плоскость, перпендикулярная оси упаковки  $m_z$ ,
- центр симметрии  $\bar{1}$ ,
- винтовая ось второго порядка  $2_{1z}$ ,
- $R$ -трансляция,
- совокупность нескольких вышеперечисленных элементов симметрии.

Их наличие в упаковке можно определить по символам  
Полинга–Белова либо по символу Жданова.

Рассмотрим сначала первую символику.

Через центры шаров каждого слоя, обозначенного буквой  $z$ , проходит плоскость симметрии, перпендикулярная к главной оси упаковки

(при условии, что вся последовательность букв выше и ниже данного слоя разбивается на две зеркально равные или энантиоморфные части).

Если буква  $k$  разбивает формулу упаковки на две такие же симметричные части, то в центрах шаров этого слоя будут располагаться центры инверсии.

Центры симметрии могут находиться также и между одинаковыми слоями в тех случаях, когда пара одинаковых букв  $kk$  или  $gg$  делит формулу упаковки на два энантиоморфных фрагмента.

Таким образом, при соблюдении зеркального равенства, плоскость может проходить только по слоям  $g$ , а центры инверсии находятся как в слоях  $k$ , так и между любыми одинаковыми слоями.

Если формулу можно разбить на два конгруэнтно равных фрагмента, это однозначно указывает на присутствие в упаковке оси  $2_1$ , наличие которой обуславливает существование диагональной  $c$ -плоскости (как результат взаимодействия  $2_1$  с координатной плоскостью  $m$ )..

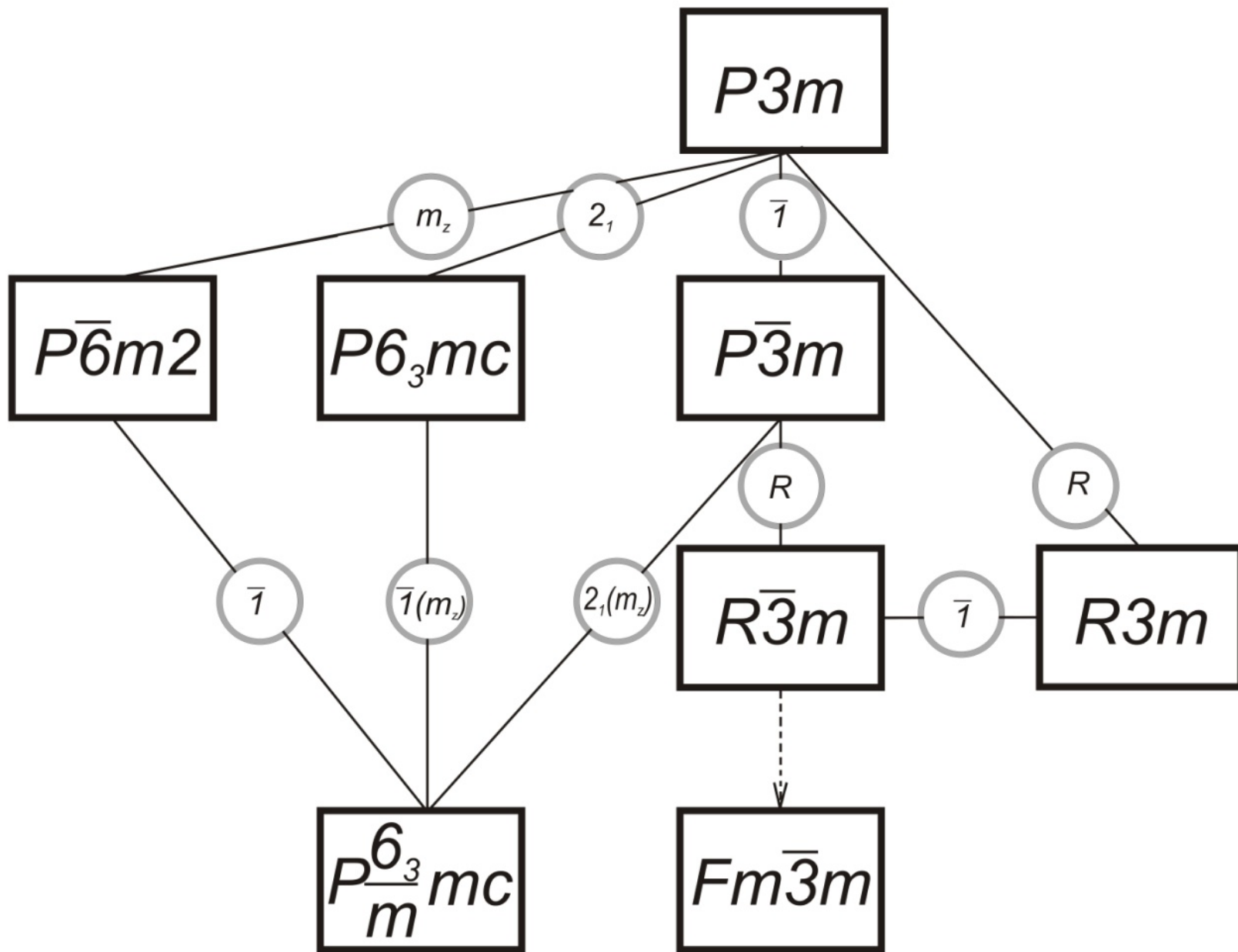
Например, в шестислойной упаковке  $gkkgkk$  комбинация  $gkk$  повторяется дважды (можно записать как  $(gkk)_2$ ), наличие винтовой оси второго порядка приводит к одновременному повышению тройной оси до шестерной  $6_3$  и возникновению диагональной плоскости  $c$ . В результате приходим к группе  $R6_3mc$

*R*-трансляция присутствует в случае если вся формула разбивается на три конгруэнтно равных фрагмента, то есть она может быть представлена формулой вида  $(\dots)_3$  с троекратным внутренним периодом. Конгруэнтность в этом случае означает одинаковую последовательность символов в скобках.

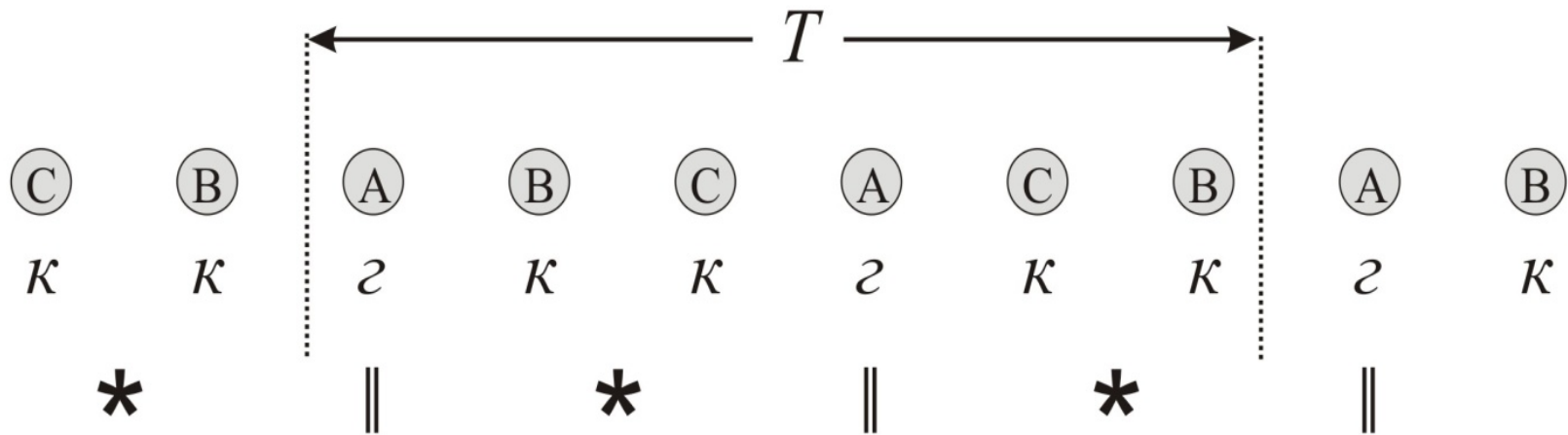
Наличие *R*-трансляции можно определить и по ABC-записи. Для этого необходимо проанализировать чередование букв через  $1/3$  периода (например, в девятислойной упаковке 1-4-7 слои, 2-5-8 и 3-6-9 слои, соответственно). Если все буквы, связанные между собой этим трансляционным интервалом чередуются по закону  $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$  (либо в противоположную сторону по закону  $A \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow A$ ), то перед нами *R*-ячейка.

В случае символов Жданова плоскость симметрии может располагаться только между цифрами, если последние разбивают формулу на 2 энантиоморфные части, а центры инверсии - в цифрах при соблюдении того же условия. Причем если цифра четная – центр находится в  $k$ -слое, нечетная – между слоями. Определение наличия в упаковке  $R$ -трансляции и винтовой оси  $2_1$  определяется точно также как и в символике Полинга-Белова.

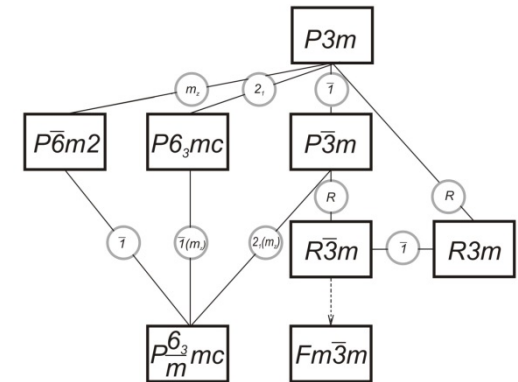
Дополнительный элемент симметрии	Символика Полинга-Белова	Символика Жданова	Классическая ABC - последовательность
Последовательность разбивается на две энантиоморфно равные части			
$m_z$	слоем $z$	парой одинаковых цифр	-
$\bar{1}$	слоем $k$	цифрой	-
	парой одинаковых букв		-
Последовательность разбивается на $n$ конгруэнтно равных частей			
$2_1$	$n=2$		-
$R$	$n=3$		см. по тексту



## «Рамзаитовая» 6-слойная упаковка $(kkz)_2$

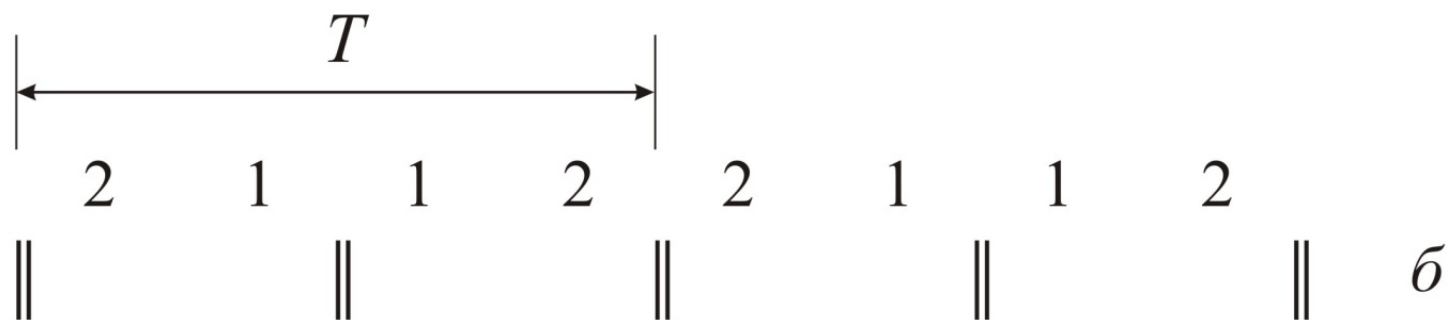


В упаковке обнаруживаются зеркальные плоскости, проходящие через «z» слои, а также центры инверсии между «k» слоями. В соответствии с правилами взаимодействия элементов симметрии, на половине трансляции возникает не эквивалентная плоскость. Подстрочный индекс 2 делает невозможным  $R$ -вектор. В результате взаимодействия минимально возможной группы симметрии  $P3m1$  с найденными дополнительными элементами симметрии получаем голоэдрическую группу





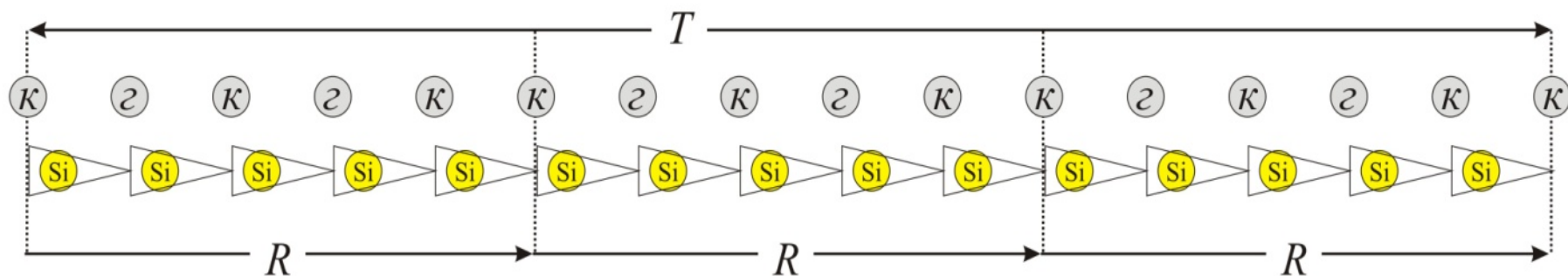
Так же легко определяется симметрия этих двух упаковок  
и по символам Жданова



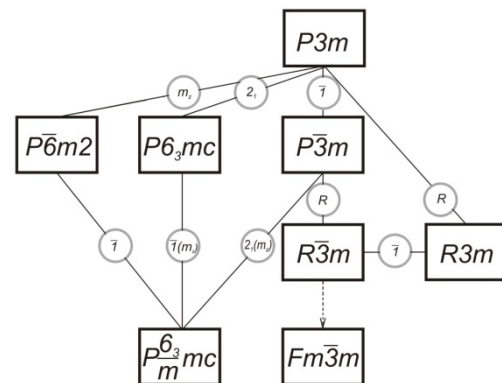
Слойность упаковки (название)	Классическая последовательность слоев	Обозначение Полинга-Белова	Символ Жданова	Пр. группа	Примеры
2 (ГПУ)	...AB...				Mg, Zn и др.
3 (КПУ)	...ABC...				Cu, $\gamma$ -Fe, Pb
4 (топазовая)	...ABAC...				La, Pr, Nd, Am, HgBr <sub>2</sub> , Ti <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , Cd(OH)Cl, топаз Al <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (OH,F) <sub>2</sub> , (O+OH+F), CdJ <sub>2</sub> -4H, SiC-4H
5	...ABCAB...				Ba <sub>5</sub> Ta <sub>4</sub> O <sub>15</sub> , фрагментарные пакеты в La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (совместно La и O)
6 (рамзаитовая)	...ABCACB...				лоренцит, SiC-6H, BaTiO <sub>3</sub> , VCO <sub>3</sub> , CsMnF <sub>3</sub>
6	...ABABAC...				
7	...ABABACB...				
7	...ABCBACB...				Ti(Pt <sub>0,89</sub> Ni <sub>0,11</sub> ) <sub>3</sub> (совместно Ti,Pt,Ni)
7	...ABCBCAC...				
8	...ABCABACB...				Sr <sub>4</sub> Be <sub>2</sub> SrO <sub>12</sub>
8	...ABABACAC...				MgNi <sub>2</sub>
8	...ABABABCB...				
8	...ABCACACB...				
8	...ABCBACAB...				
8	...ABCABACB...				
9	...ABACBACBC...				
9	...ABCACBCAB...				
9	...ABABACABAB...				
9	...ABCBCACAB...				Sm, тетрадимит Bi <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> S, Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> , соль Вильма (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> IrCl <sub>6</sub> NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>
9	...ABCABABAC...				
9	...ABCACABAC...				
9	...ABCBCBCAC...				

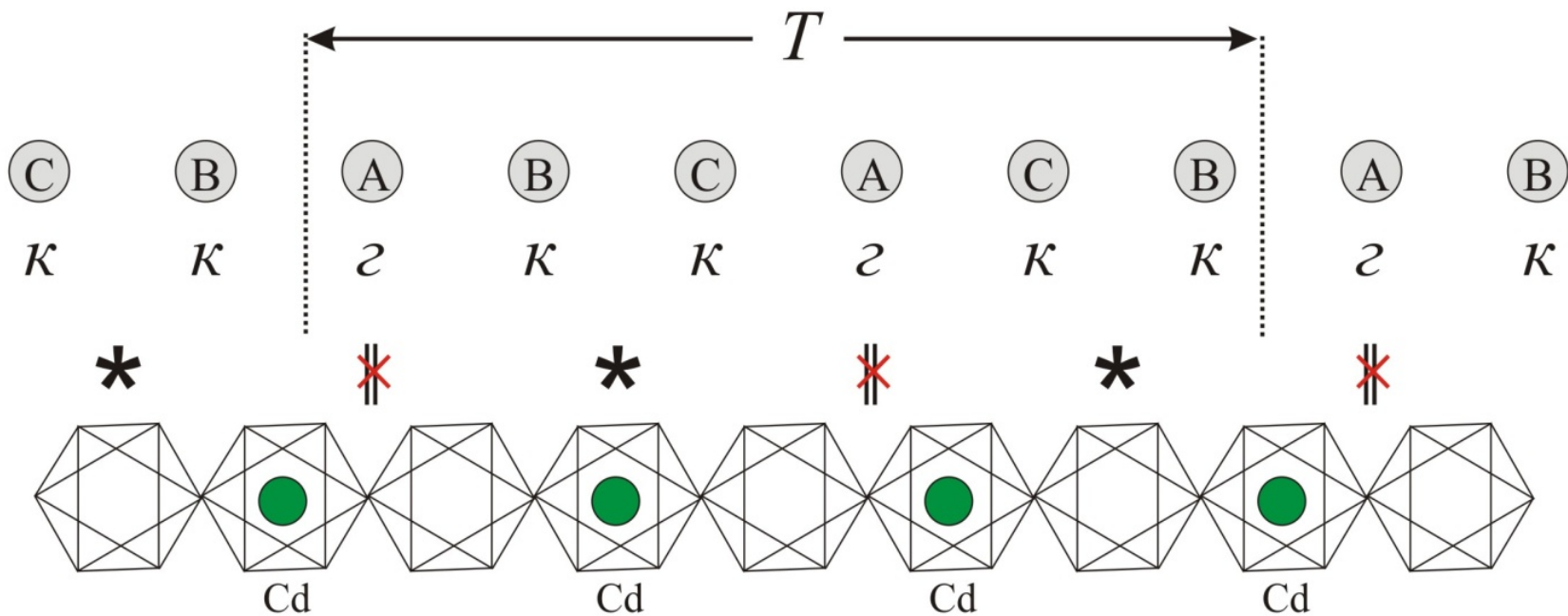


Определить симметрию структуры возможно не только в случае «чистых» плотнейших упаковок (в структуре присутствуют только атомы, слагающие плотнейшую упаковку), но и при заполнении пустот ПУ. Рассмотрим это на нескольких конкретных примерах.



конечная группа симметрии – ?





конечная группа симметрии – ?

