

## Семинар 6

Взаимосвязи кристаллических структур типа группа-подгруппа. Формализм Бернигаузена

# Интернациональные таблицы пространственных групп - главный справочник по симметрии



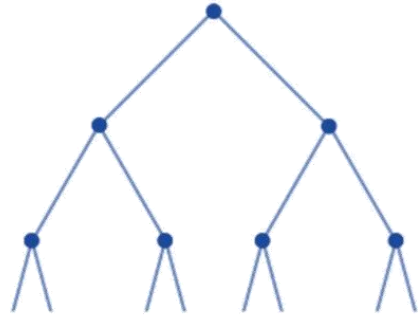
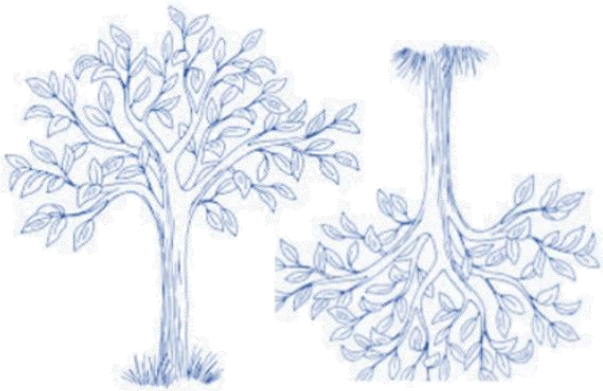
Точечные группы, плоские и пространственные группы



Группы слоев и стержней



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



На основании кристаллографических знаний, накопленных более чем за 100 лет с момента открытия Федоровым и Шенфлисом пространственных групп симметрии (1891), Бернигаузен предложил специальный формализм, включающий информацию о путях перехода от исходных высокосимметричных структур - **аристотипов** (от древнегреческого «высший») с пространственной группой  $G$  к «дочерним» более низкосимметричным структурам-**геттотипам** (от древнегреческого «подчиненный») с пространственной группой  $H$  с указанием типа максимальной подгруппы и индекса понижения симметрии.

Согласно теореме Германа существует два типа максимальных подгрупп: изотрансляционные (*translationengleiche* - подгруппы  $H$ , имеющие ту же решетку трансляций, что и  $G$ ) и имеющие одинаковый кристаллический класс (*klassengleiche* - подгруппы  $H$  имеют различные решетки трансляций, но принадлежат к тому же кристаллическому классу, что и  $G$ ). В обозначениях Бернигаузена эти подгруппы обозначаются как “ $tn$ ” и “ $kn$ ”, соответственно где  $n$  - индекс понижения симметрии. Кроме того, определяются базисные векторы элементарных ячеек, смещение начала координат и расщепление позиции Уайкоффа.

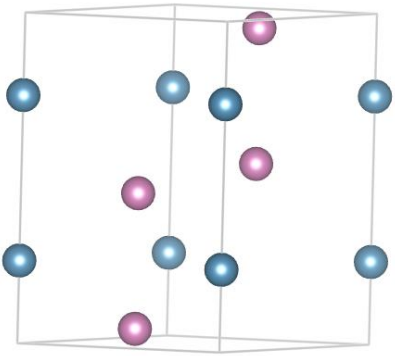
Визуальное представление симметричных соотношений между различными структурами приводится в форме иерархического «семейного дерева» или дерева Бернигаузена

Из типа подгрупп могут быть выведены количество и тип доменов, появляющихся в результате фазового перехода, приводящего к понижению симметрии.

Этот кристаллографический подход является полезным инструментом, помогающим при расшифровке структуры новых кристаллов и структурном проектировании новых материалов.

Часто при анализе политипных превращений фазовых переходов в теории фазовых переходов Ландау используется близкое по содержанию к понятию *аристотип* - термины *архетип* или *родительская фаза* (или *прафаза*). В зависимости от характера исследования (кристаллографическое, термодинамическое, теоретико-групповое и др.) используется одно из этих понятий. Часто все три понятия используются как синонимы. Но понятие *архетип* является наиболее широким и включает в себя содержание всех остальных понятий.

*Аристотип* означает в кристаллографии тип высокосимметричной кристаллической структуры, который можно рассматривать как идеализированную версию низкосимметричной структуры – *геттопина*. Понятие *архетип* обозначает родоначальника семейства близких по структуре веществ и включает в себя не только симметричный аспект, но и кристаллохимическое родство структур (характер упаковки слоев атомов, тип связывания полиэдров в каркас и др.)

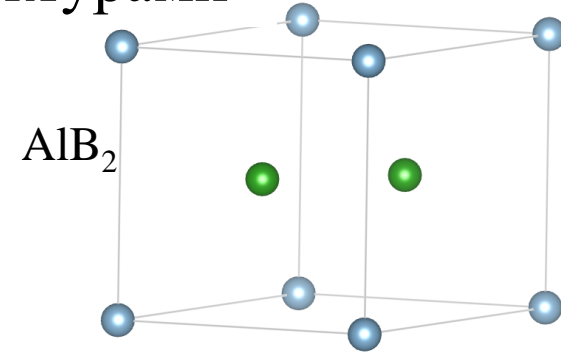


CaIn<sub>2</sub>

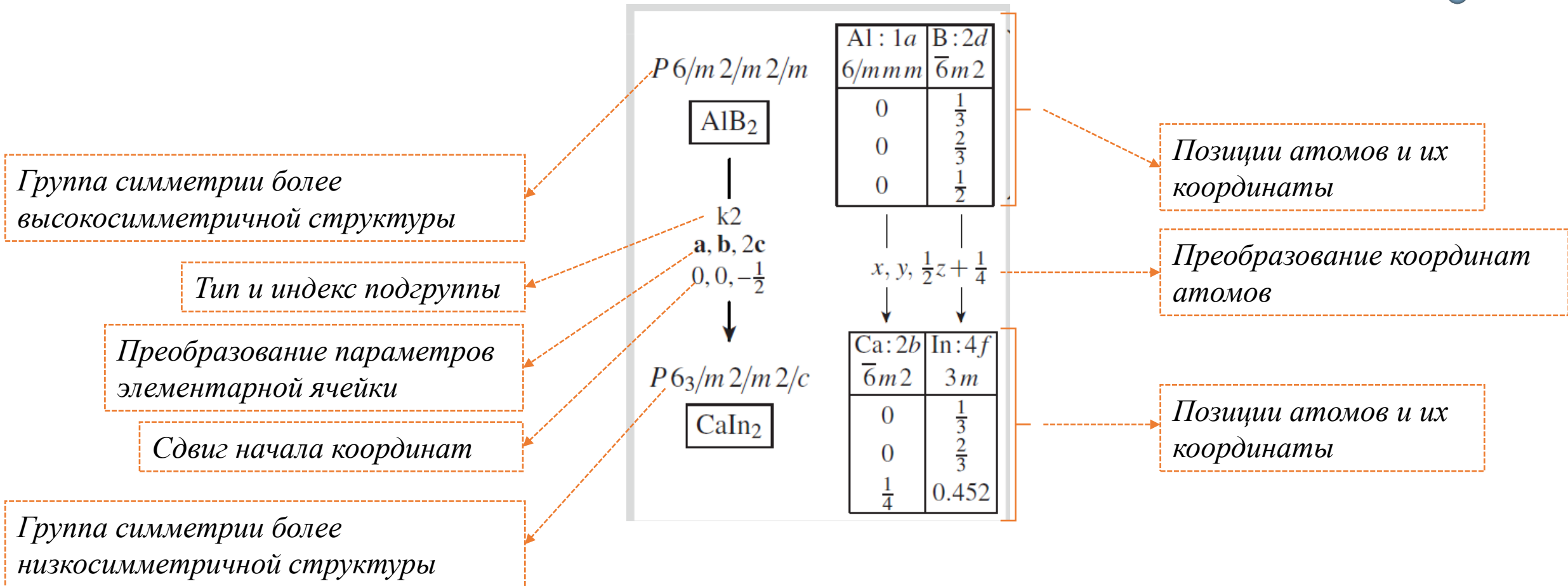
# Схема взаимосвязи группа-подгруппа между структурами

## Värnighausen tree (дерево Бернигаузена)

Стандартная запись соотношений группа-подгруппа между кристаллическими структурами

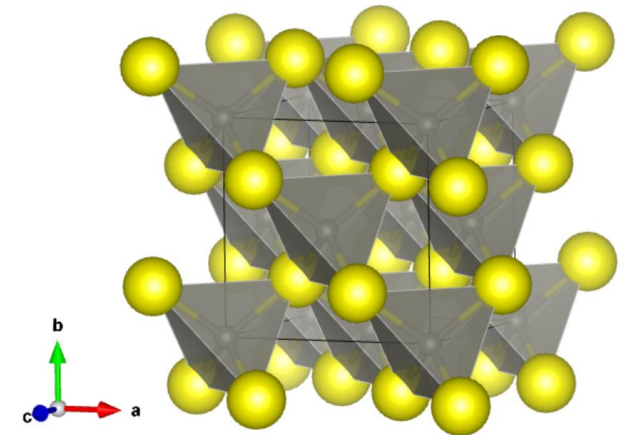
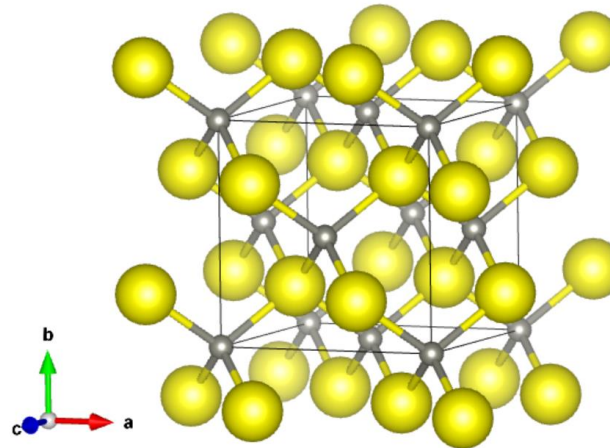
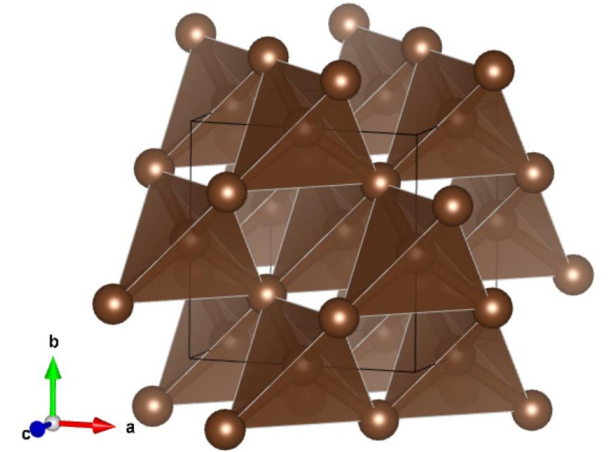
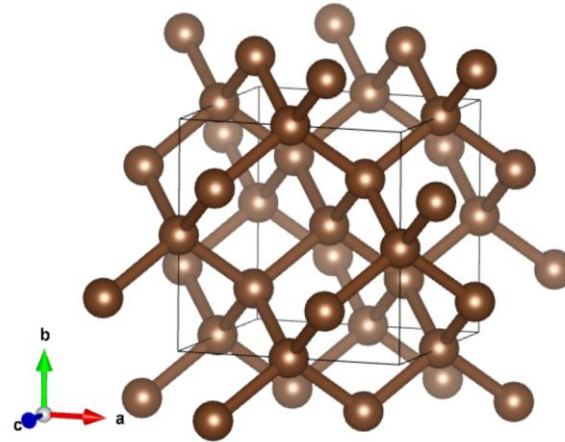
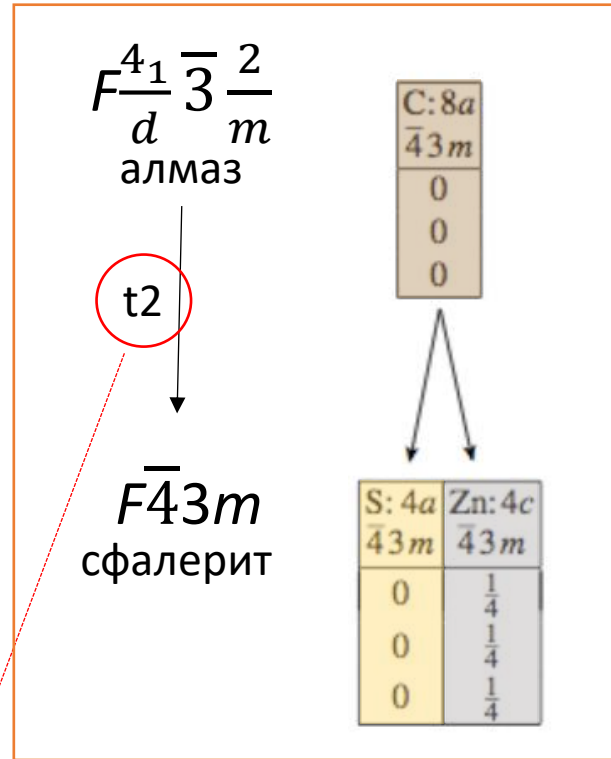


AlB<sub>2</sub>



# Схема взаимосвязи группа-подгруппа между структурами

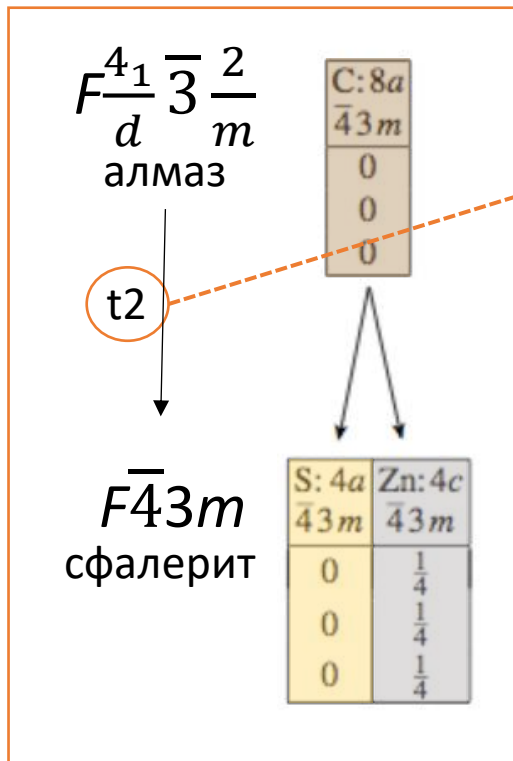
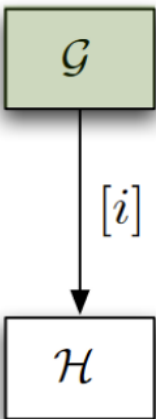
Вӑrnighausen tree (дерево Бернигаузена)



Что это означает?

# Взаимосвязь группа-подгруппа между структурами

*H* всегда максимальная подгруппа *G*



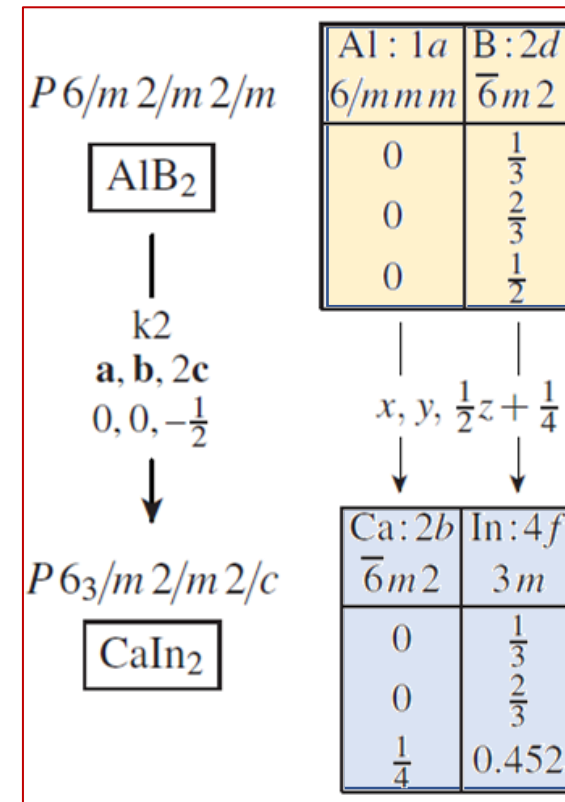
*t-translational* - *изотрансляционные*, подгруппы относятся к более низкосимметричному классу

*k-klassengleiche* – «*одноклассники*», соответствуют к одному и тому же точечному классу (подгруппа может иметь примитивную решетку большего размера)

*i-isomorphic* - особый случай *k-klassengleiche* - *изоморфные или энантиоморфные*, (подгруппа может иметь примитивную решетку большего размера)

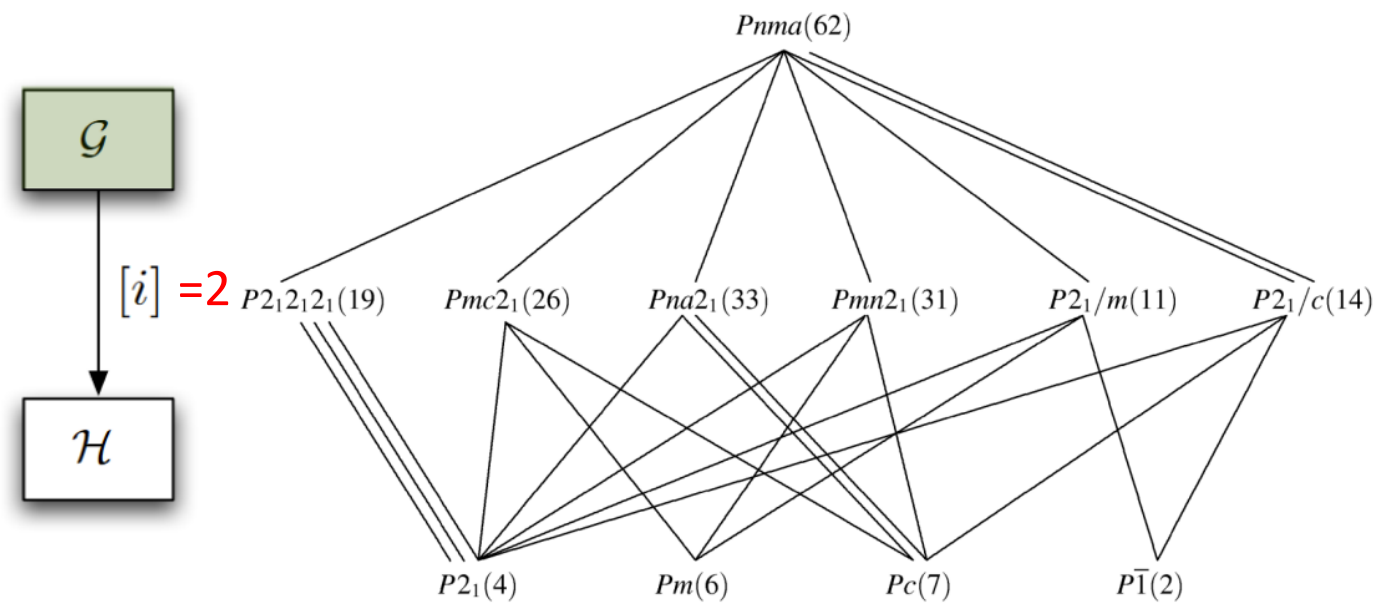
Цифра при виде подгруппы – индекс понижения симметрии

$$i = \frac{|G|}{|H|}$$

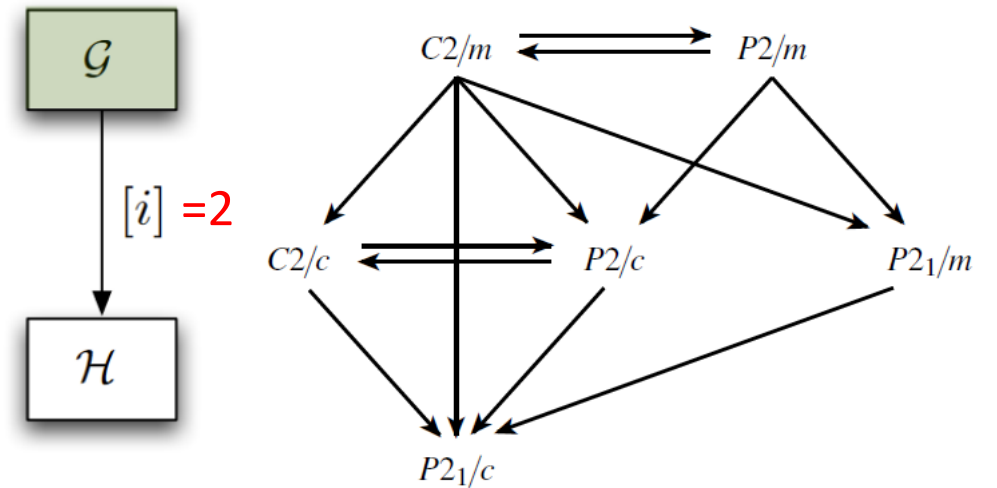




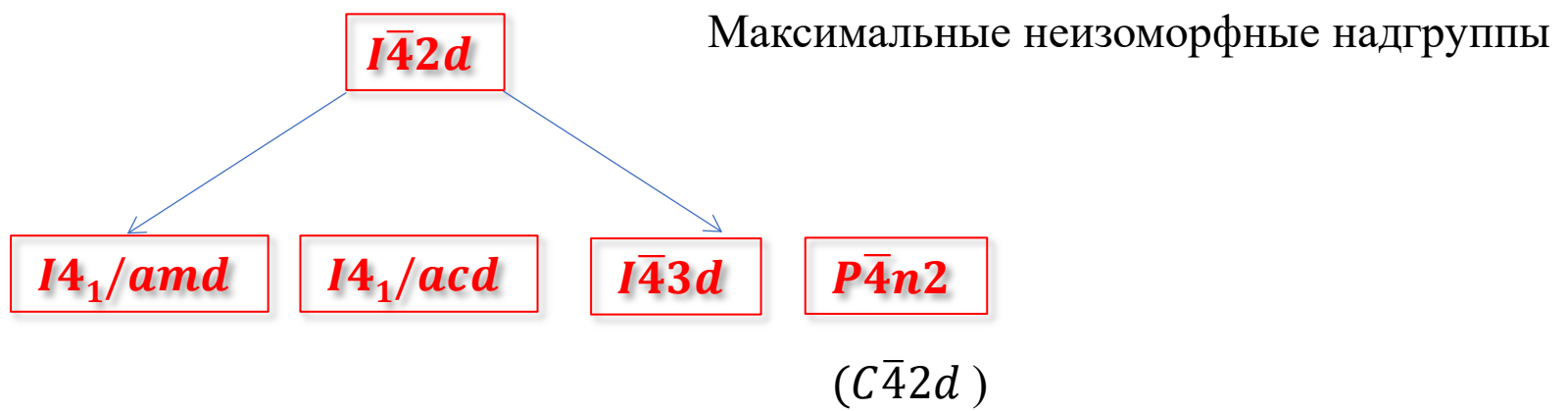
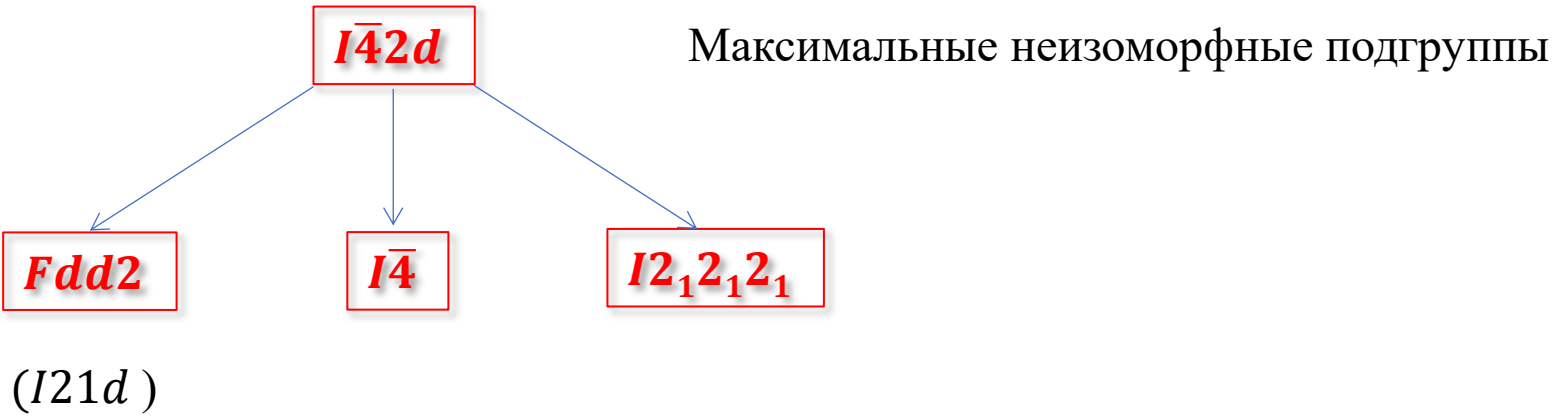
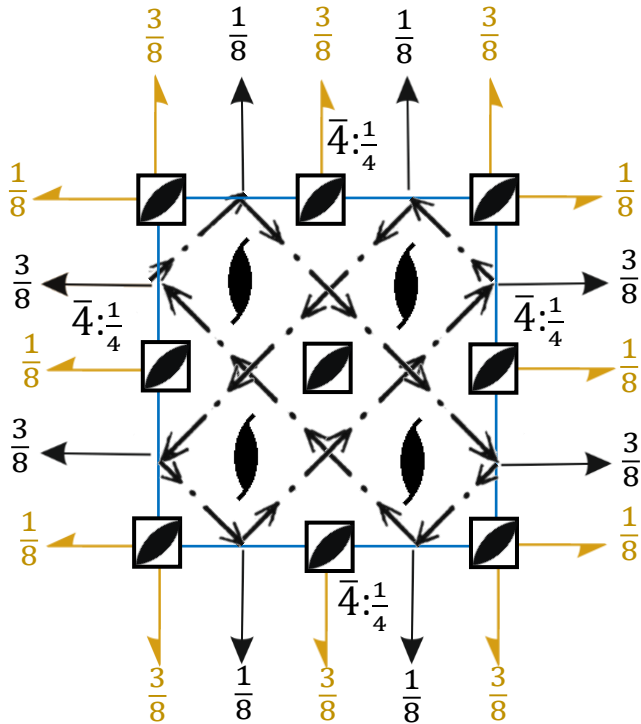
Граф *translationnengleiche* подгрупп группы  $Pnma$

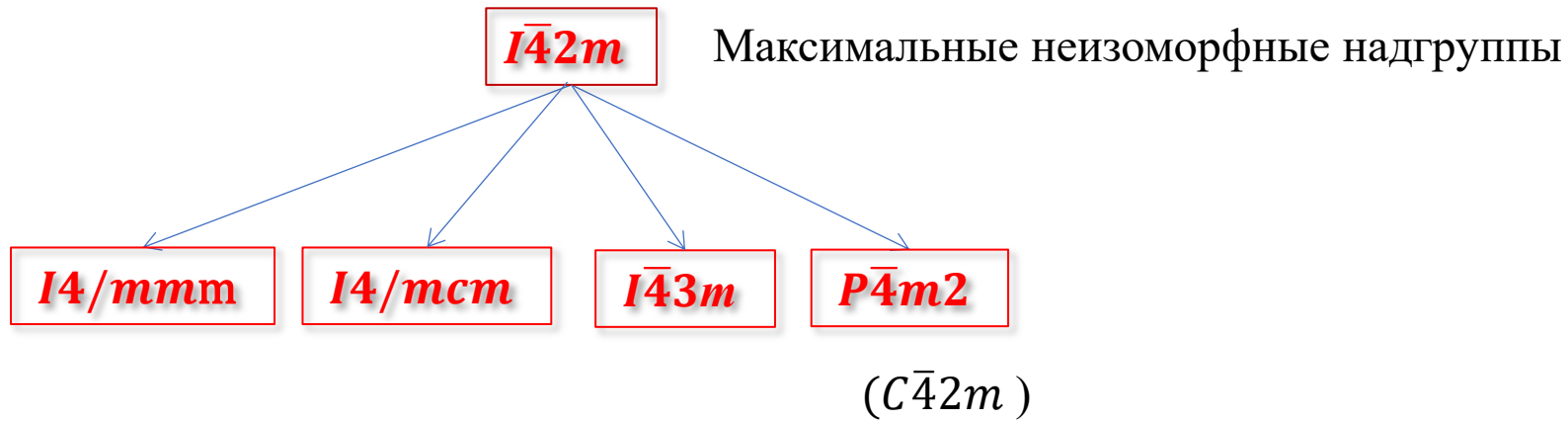
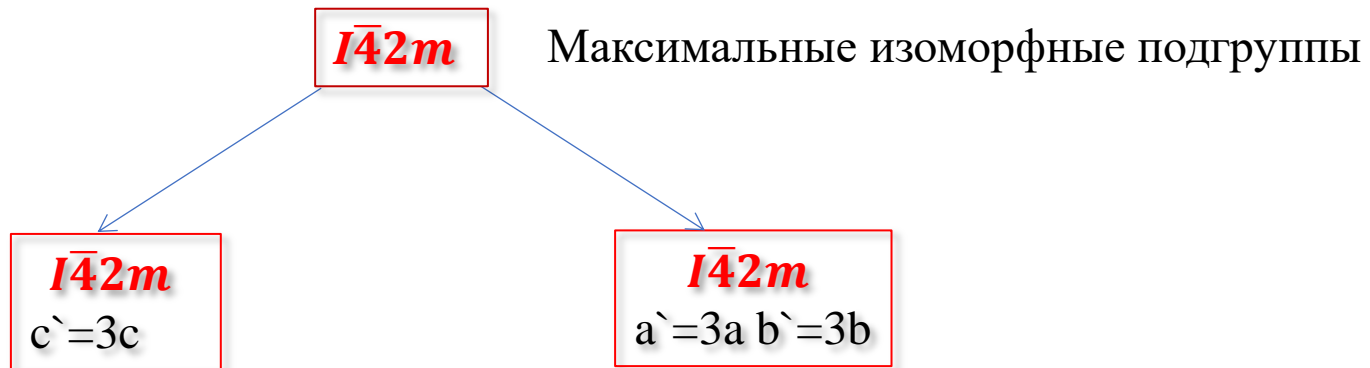
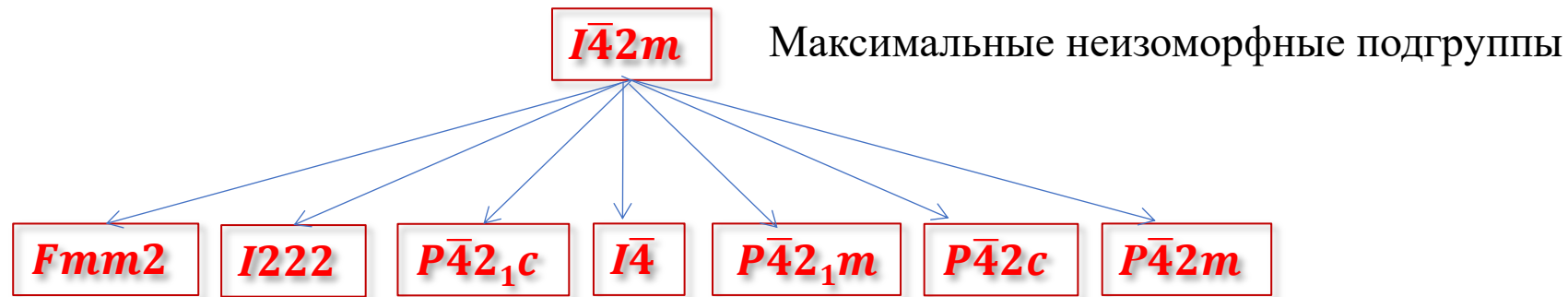
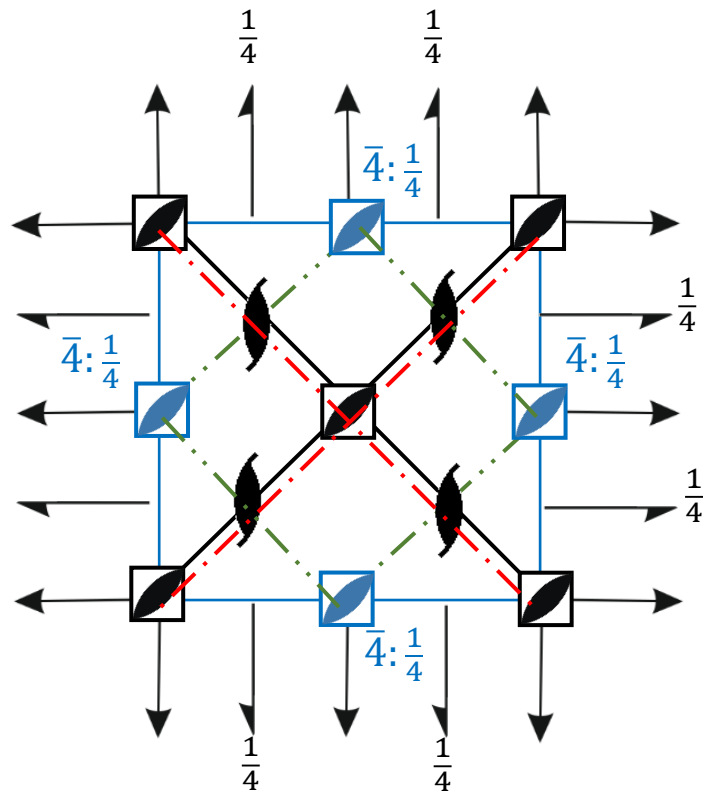


Граф *klassengleiche* подгрупп класса  $2/m$



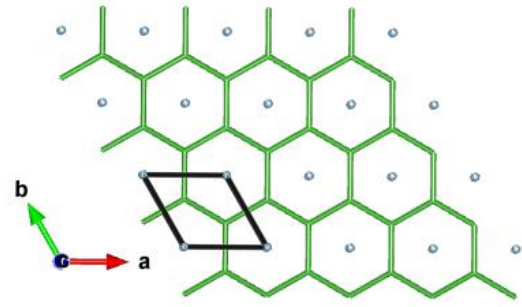
В данном случае трансляционные подгруппы легко читаются по символу пространственной группы (что бывает не всегда!)



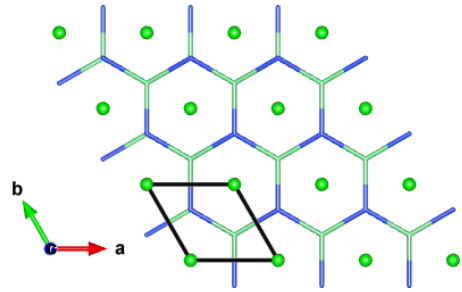


## Рассмотрим случай *k-klassengleiche* на примере соединений $AlB_2$ , $ZrBeSi$ $CaIn_2$

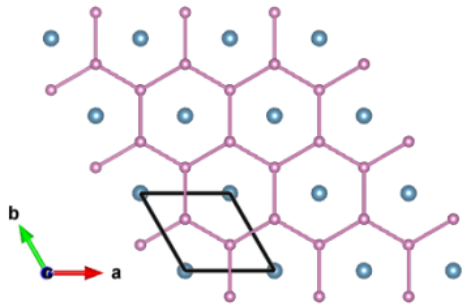
Графитоподобные слои **Al** и **B** чередуются со смещением. В центре колец – центр инверсии  $\bar{1}$



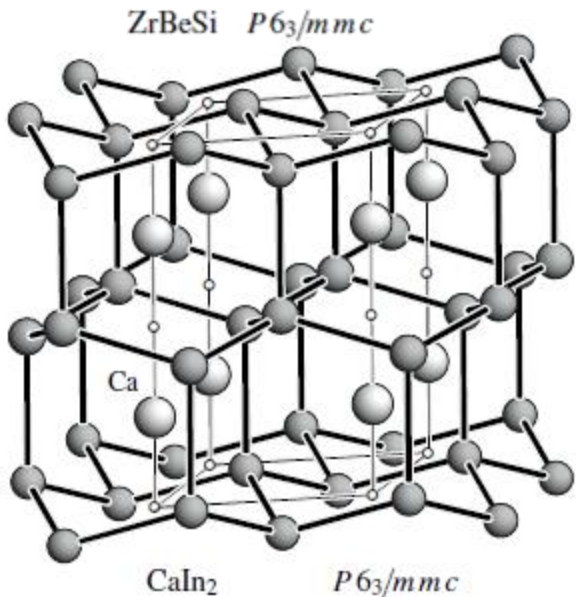
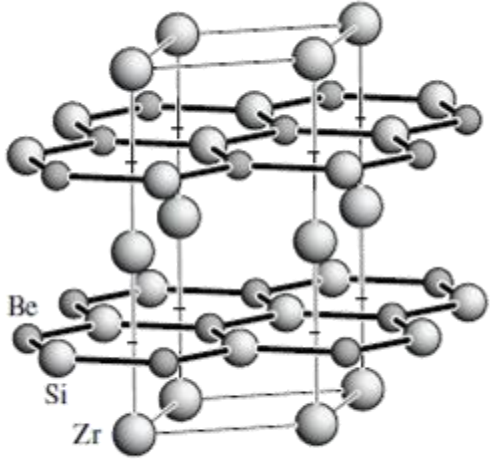
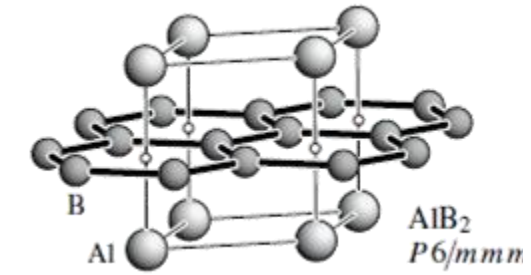
Графитоподобные слои **Al** чередуются с графитоподобными гетероатомными слоями из **Be** и **Si** со смещением друг относительно друга. Центры инверсии в центрах колец исчезают, что приводит к понижению симметрии до пространственной группы  $P6_3/mmc$  с удвоенным параметром *c*.



Лонсдейлитоподобные слои **In** чередуются с плоскими графитоподобными слоями **Ca** также со смещением. Атомы **Ca** находятся на плоскостях симметрии, но не в центрах инверсии



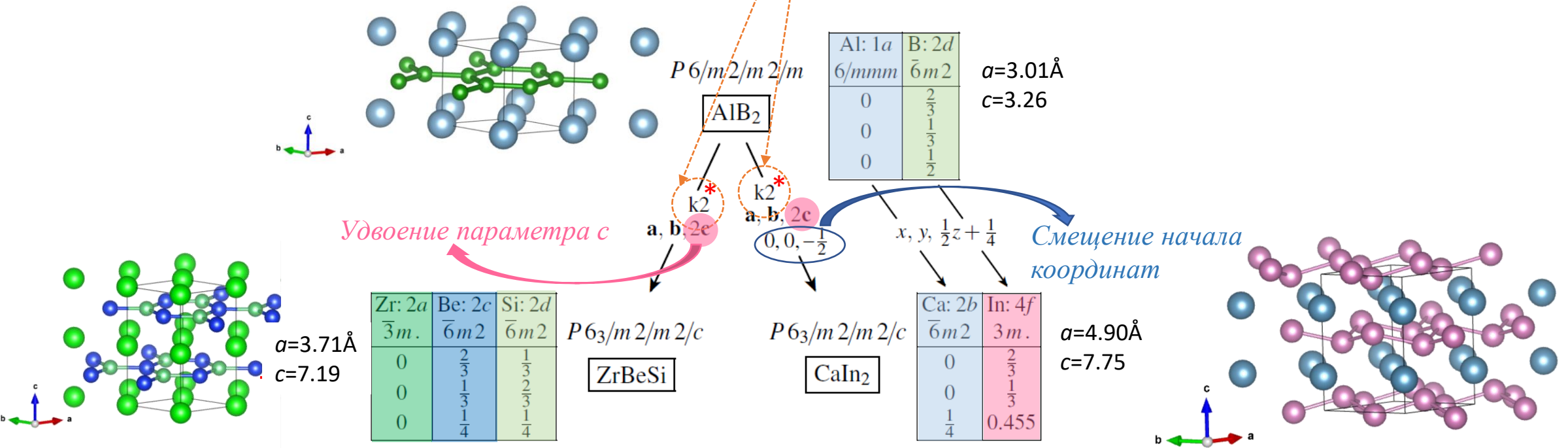
*Все соединения имеют в качестве подрешеточных элементов симметрии комплекс, соответствующий одному и тому же точечному классу*



# Пространственные группы структур являются максимальными подгруппами группы самой высокосимметричной структуры

*k*-klassengleiche «одноклассники»

Дерево Бернигаузена для семейства структурного типа  $AlB_2$



\* индекс понижения симметрии в этом случае  $i=2$ , т.к. параметр ячейки c увеличился в 2 раза, что понижает «концентрацию» элементов симметрии: отсутствует половина трансляций вместе с половиной центров инверсии, а также половиной осей симметрии перпендикулярных c, половиной плоскостей  $\sigma$  перпендикулярных c.

CONTINUED

No. 191

 $P6/mmm$ Generators selected (1);  $r(1,0,0)$ ;  $r(0,1,0)$ ;  $r(0,0,1)$ ; (2); (4); (7); (13)

## Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates
24 $r$ 1	(1) $x, y, z$ (2) $\bar{y}, x - y, z$ (3) $x + y, \bar{x}, z$ (4) $x, \bar{y}, z$ (5) $y, x + y, z$ (6) $x - y, x, z$ (7) $y, x, \bar{z}$ (8) $x - y, \bar{y}, \bar{z}$ (9) $x, x + y, \bar{z}$ (10) $\bar{y}, x, \bar{z}$ (11) $x + y, y, \bar{z}$ (12) $x, x - y, \bar{z}$

Reflection conditions

General:

no conditions

Special: no extra conditions

 $x - y, x, \frac{z}{2}$   
 $x, x - y, \frac{z}{2}$   
 $x - y, x, 0$   
 $x, x - y, 0$ 
 $x, z$   
 $x, \bar{z}$ 
 $\bar{x}, x, \frac{z}{2}$   
 $\bar{x}, x, 0$ 

## Maximal non-isomorphic subgroups

<b>I</b>	[2] $P\bar{6}2m$ (189)	1; 2; 3; 7; 8; 9; 16; 17; 18; 22; 23; 24
	[2] $P\bar{6}m2$ (187)	1; 2; 3; 10; 11; 12; 16; 17; 18; 19; 20; 21
	[2] $P6mm$ (183)	1; 2; 3; 4; 5; 6; 19; 20; 21; 22; 23; 24
	[2] $P622$ (177)	1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12
	[2] $P6/m11$ ( $P6/m$ , 175)	1; 2; 3; 4; 5; 6; 13; 14; 15; 16; 17; 18
	[2] $P\bar{3}m1$ (164)	1; 2; 3; 7; 8; 9; 13; 14; 15; 19; 20; 21
	[2] $P\bar{3}1m$ (162)	1; 2; 3; 10; 11; 12; 13; 14; 15; 22; 23; 24
{	[3] $Pmmm$ ( $Cmmm$ , 65)	1; 4; 7; 10; 13; 16; 19; 22
	[3] $Pmmm$ ( $Cmmm$ , 65)	1; 4; 8; 11; 13; 16; 20; 23
	[3] $Pmmm$ ( $Cmmm$ , 65)	1; 4; 9; 12; 13; 16; 21; 24
<b>IIa</b>	none	
<b>IIb</b>	[2] $P6_3/mmc$ ( $c' = 2c$ ) (194)	[2] $P6_3/mcm$ ( $c' = 2c$ ) (193); [2] $P6/mcc$ ( $c' = 2c$ ) (192)

## Maximal isomorphic subgroups of lowest index

**IIc** [2]  $P6/mmm$  ( $c' = 2c$ ) (191); [3]  $H6/mmm$  ( $a' = 3a, b' = 3b$ ) ( $P6/mmm$ , 191)

## Minimal non-isomorphic supergroups

**I** none  
**II** none

2 $c$	$6m2$	$\frac{z}{2}, \frac{z}{2}, 0$	$\frac{z}{2}, \frac{z}{2}, 0$
1 $b$	$6/mmm$	$0, 0, \frac{z}{2}$	
1 $a$	$6/mmm$	$0, 0, 0$	

## Symmetry of special projections

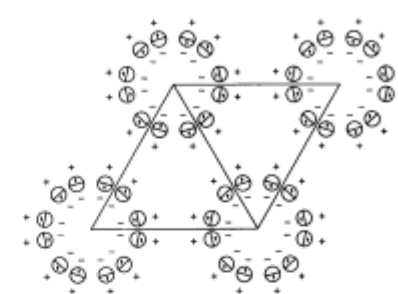
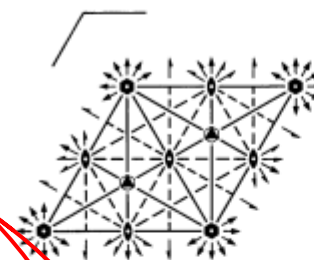
Along [001]  $p6mm$   
 $a' = a$   $b' = b$   
Origin at  $0, 0, z$ 

(Continued on preceding page)

Along [100]  $p2mm$   
 $a' = \frac{1}{2}(a + 2b)$   $b' = c$   
Origin at  $x, 0, 0$ Along [210]  $p2mm$   
 $a' = \frac{1}{2}b$   $b' = c$   
Origin at  $x, \bar{x}, 0$  $P6/mmm$  $D_{6h}^1$  $6/mmm$ 

Hexagonal

No. 191

 $P6/m2/m2/m$ Pattern symmetry  $P6/mmm$ Origin at centre ( $6/mmm$ )Asymmetric unit  $0 \leq x \leq \frac{1}{2}$ ;  $0 \leq y \leq \frac{1}{2}$ ;  $0 \leq z \leq \frac{1}{2}$ ;  $x \leq (1+y)/2$ ;  $y \leq x/2$   
Vertices  $(0, 0, 0)$   $(\frac{1}{2}, 0, 0)$   $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$   
 $(0, 0, \frac{1}{2})$   $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$   $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 

## Symmetry operations

(1) 1	(2) $3^+$ $0, 0, z$	(3) $3^-$ $0, 0, z$
(4) 2 $0, 0, z$	(5) $6^+$ $0, 0, z$	(6) $6^-$ $0, 0, z$
(7) 2 $x, x, 0$	(8) 2 $x, 0, 0$	(9) 2 $0, y, 0$
(10) 2 $x, \bar{x}, 0$	(11) 2 $x, 2x, 0$	(12) 2 $2x, x, 0$
(13) $\bar{1}$ $0, 0, 0$	(14) $3^-$ $0, 0, z$ $0, 0, 0$	(15) $3^+$ $0, 0, z$ $0, 0, 0$
(16) $m$ $x, y, 0$	(17) $\bar{6}^-$ $0, 0, z$ $0, 0, 0$	(18) $\bar{6}^+$ $0, 0, z$ $0, 0, 0$
(19) $m$ $x, \bar{x}, z$	(20) $m$ $x, 2x, z$	(21) $m$ $2x, x, z$
(22) $m$ $x, x, z$	(23) $m$ $x, 0, z$	(24) $m$ $0, y, z$

## Maximal non-isomorphic subgroups

<b>I</b>	[2] $P\bar{6}2m$ (189)	1; 2; 3; 7; 8; 9; 16; 17; 18; 22; 23; 24
	[2] $P\bar{6}m2$ (187)	1; 2; 3; 10; 11; 12; 16; 17; 18; 19; 20; 21
	[2] $P6mm$ (183)	1; 2; 3; 4; 5; 6; 19; 20; 21; 22; 23; 24
	[2] $P622$ (177)	1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12
	[2] $P6/m11$ ( $P6/m$ , 175)	1; 2; 3; 4; 5; 6; 13; 14; 15; 16; 17; 18
	[2] $P\bar{3}m1$ (164)	1; 2; 3; 7; 8; 9; 13; 14; 15; 19; 20; 21
	[2] $P\bar{3}1m$ (162)	1; 2; 3; 10; 11; 12; 13; 14; 15; 22; 23; 24
{	[3] $Pmmm$ ( $Cmmm$ , 65)	1; 4; 7; 10; 13; 16; 19; 22
	[3] $Pmmm$ ( $Cmmm$ , 65)	1; 4; 8; 11; 13; 16; 20; 23
	[3] $Pmmm$ ( $Cmmm$ , 65)	1; 4; 9; 12; 13; 16; 21; 24
<b>IIa</b>	none	
<b>IIb</b>	[2] $P6_3/mmc$ ( $c' = 2c$ ) (194); [2] $P6_3/mcm$ ( $c' = 2c$ ) (193); [2] $P6/mcc$ ( $c' = 2c$ ) (192)	

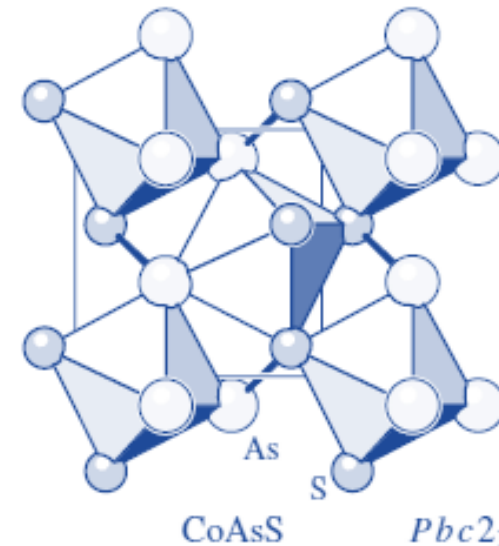
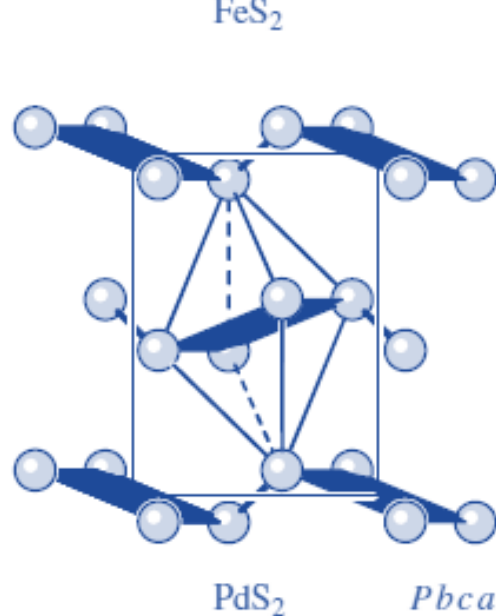
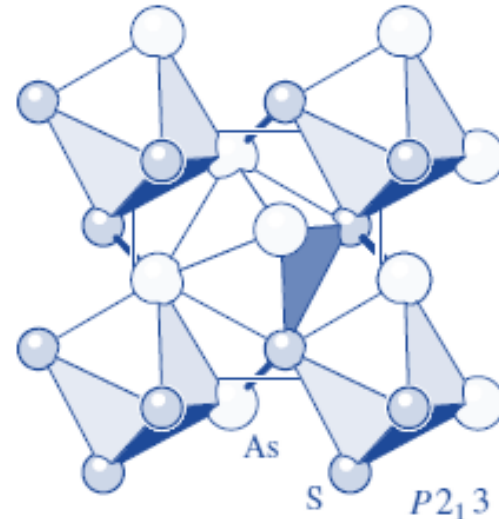
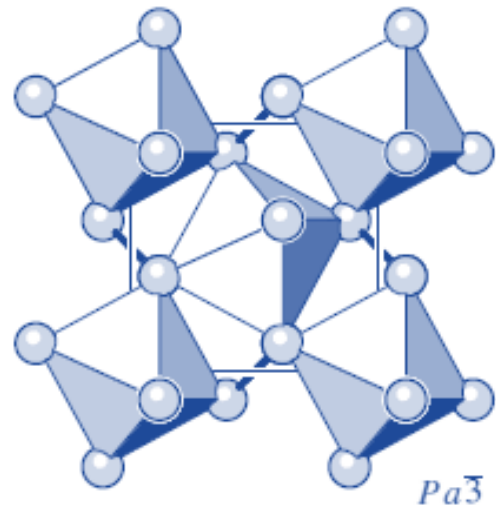
## Maximal isomorphic subgroups of lowest index

**IIc** [2]  $P6/mmm$  ( $c' = 2c$ ) (191); [3]  $H6/mmm$  ( $a' = 3a, b' = 3b$ ) ( $P6/mmm$ , 191)

## Minimal non-isomorphic supergroups

**I** none  
**II** none

Рассмотрим случай *t – translational* на примере соединений  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{PdS}_2$ ,  $\text{NiAsS}$  и  $\text{CoAsS}$



При переходе от структуры пирита  $\text{FeS}_2$  ( $Pa\bar{3}$ ) к структуре  $\text{PdS}_2$  ( $Pbc2_1$ ) позиции катионов не расщепляются, но *понижается их симметрия*.

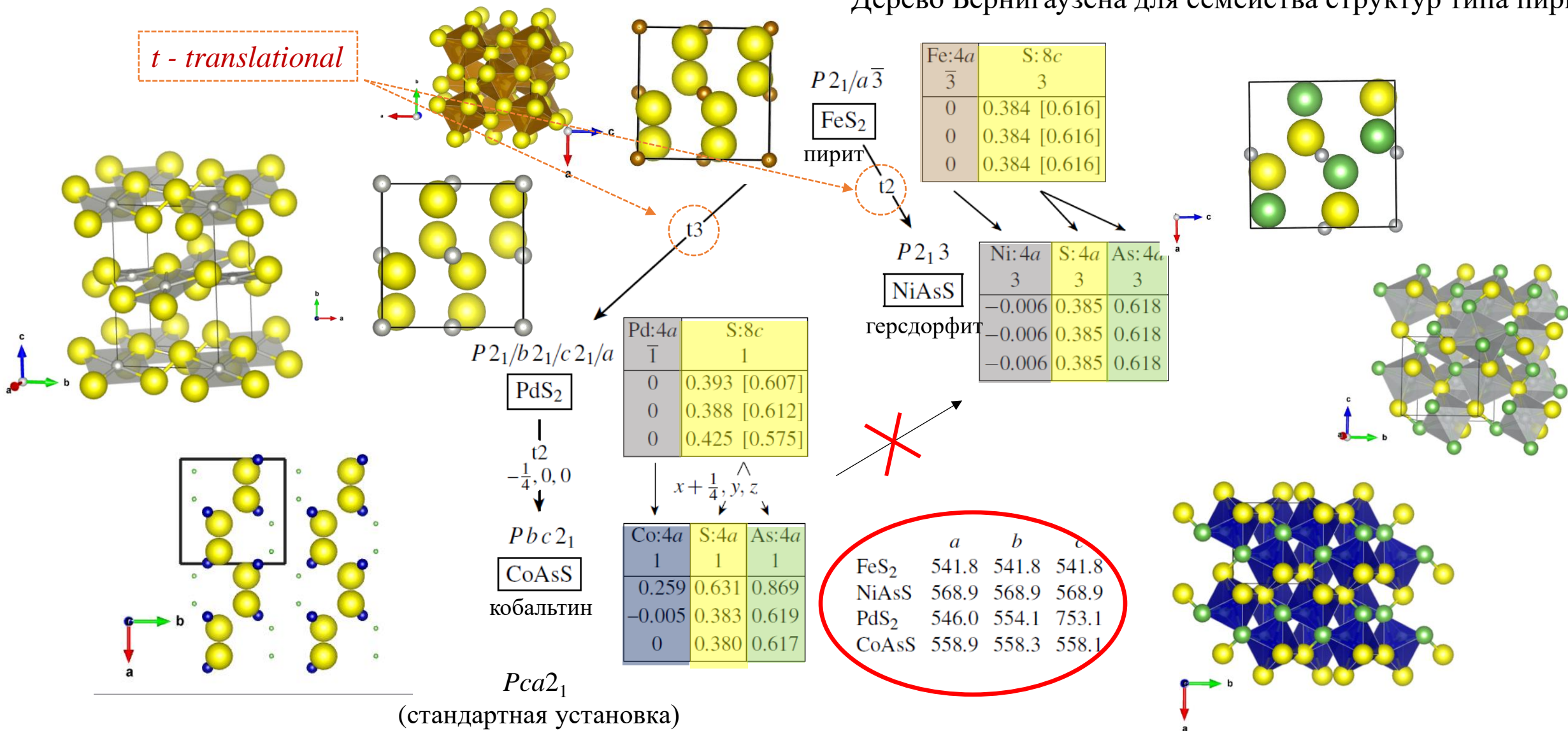
Замещенные производные структуры пирита  $\text{NiAsS}$  и  $\text{CoAsS}$  между собой прямой связи не имеют, не смотря на их топологическую тождественность.  $\text{NiAsS}$  и  $\text{CoAsS}$  могут быть связаны только общей надгруппой  $P\bar{3}a$ .

Понижение симметрии  $\text{CoAsS}$  по сравнению с  $\text{NiAsS}$  связано с перераспределением атомов серы и мышьяка

# Взаимосвязь группа-подгруппа типа *t - translational*

Пространственные группы более симметричных структур являются максимальными подгруппами самой высокосимметричной структуры, параметры ячеек практически совпадают

Дерево Бернигаузена для семейства структур типа пирита



# Рассмотрим случай *i* – *isomorphic* на примере следующих соединений: рутила $\text{TiO}_2$ и трирутила $\text{CoSb}_2\text{O}_6$

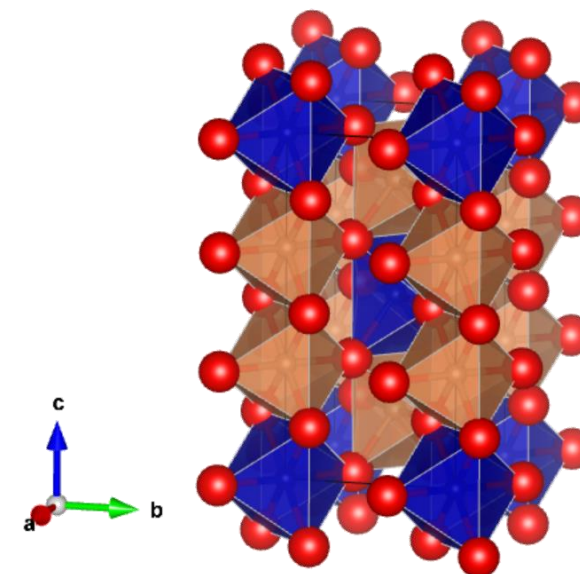
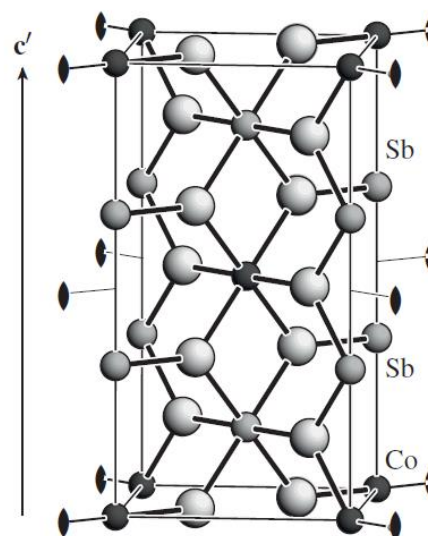
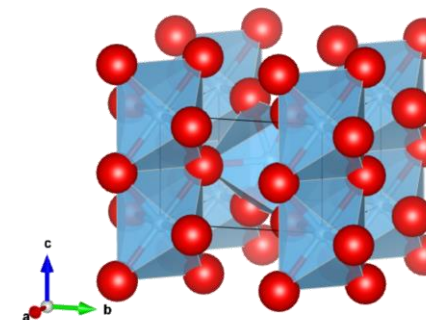
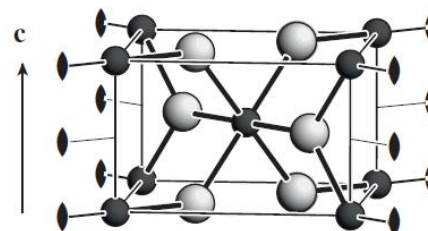
Дерево Бернигаузена для системы **рутил ( $\text{TiO}_2$ ) - трирутил ( $\text{CoSb}_2\text{O}_6$ )\***

$P4_2/m2_1/n2/m$   
**рутил  $\text{TiO}_2$**   
 ↓  
 $i3$   
 a, b,  $3c$   
 ↓  
 $P4_2/m2_1/n2/m$   
**трирутил  $\text{CoSb}_2\text{O}_6$**

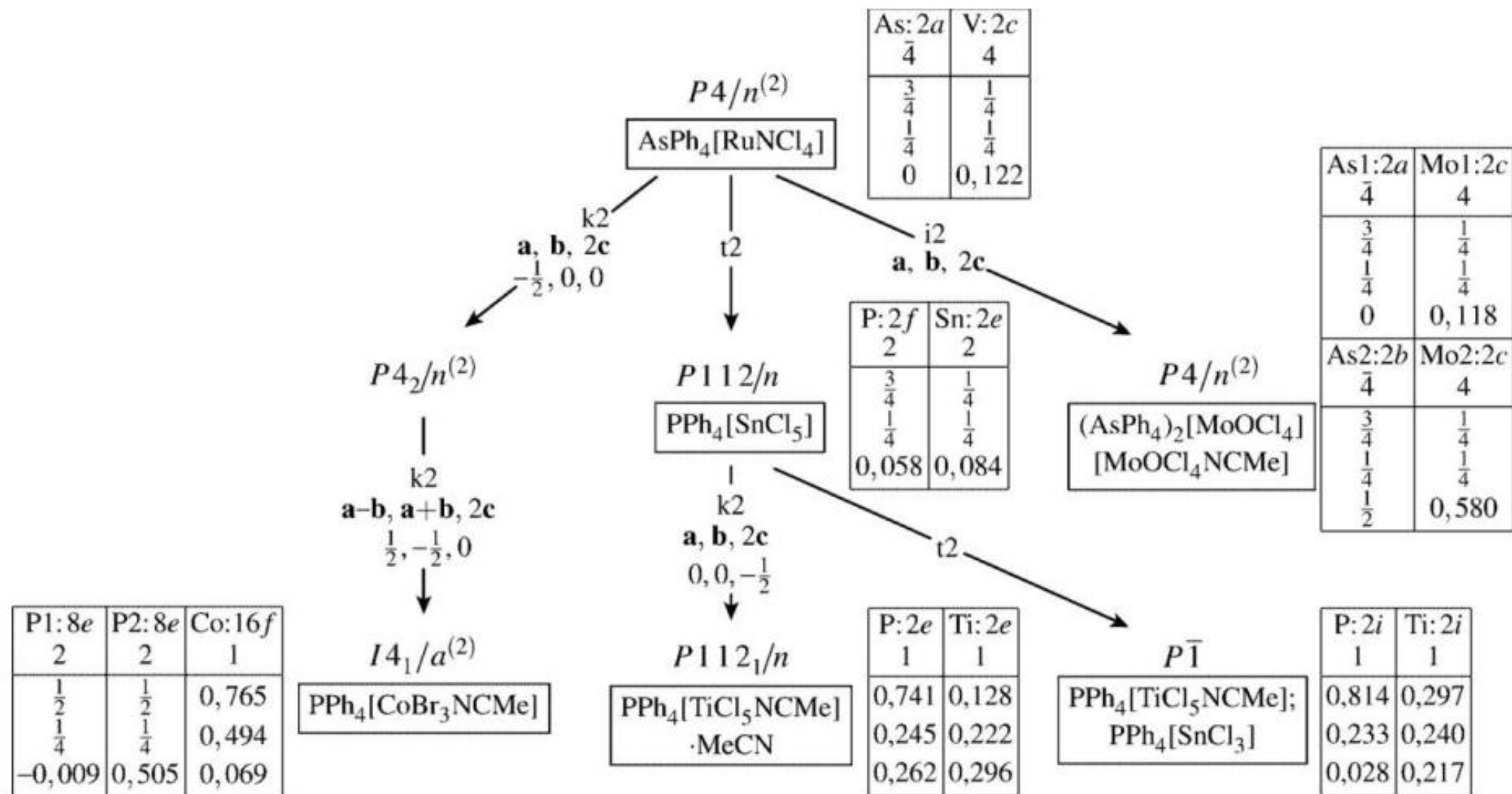
Ti: $2a$	O: $4f$
$mmm$	$m2m$
0	0.305
0	$x$
0	0

$x, y, \frac{1}{3}z; \pm(0, 0, \frac{1}{3})$

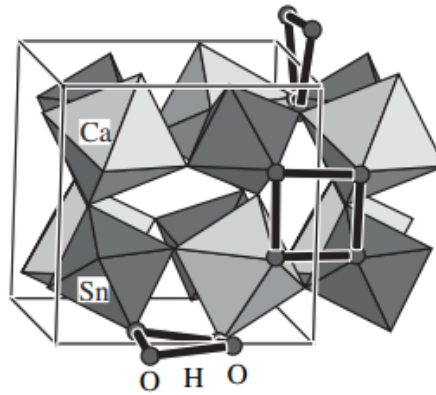
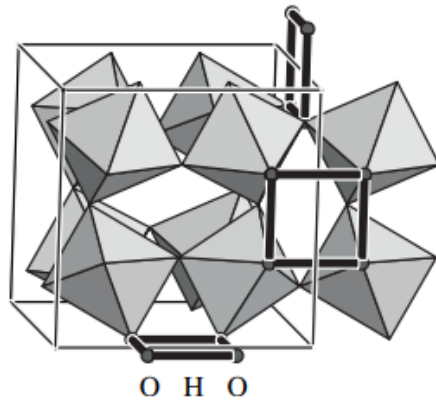
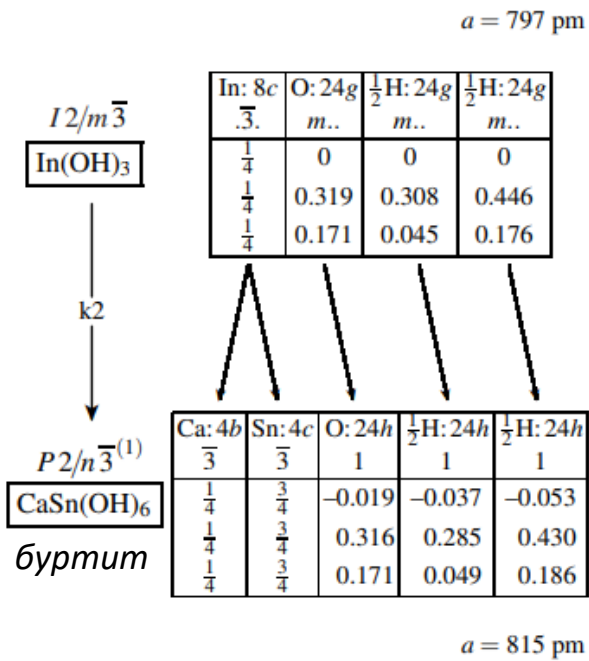
Co: $2a$	Sb: $4e$	O: $4f$	O: $8j$
$mmm$	$m2m$	$m2m$	$..m$
0	0	0.308	0.303
0	0	$x$	$x$
0	0.336	0	0.326



\*дирутил не может существовать, параметр можно увеличить минимально в 3 раза чтобы сохранилась та же группа симметрии





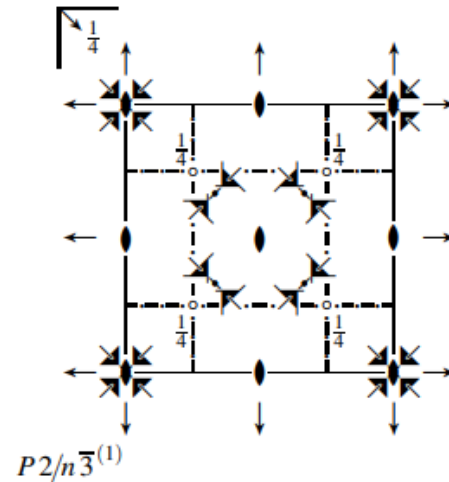
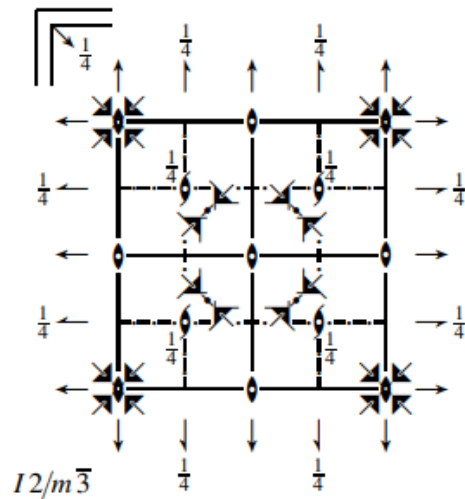


Помимо увеличения размеров элементарной ячейки, потеря трансляций возможна и без изменения размера

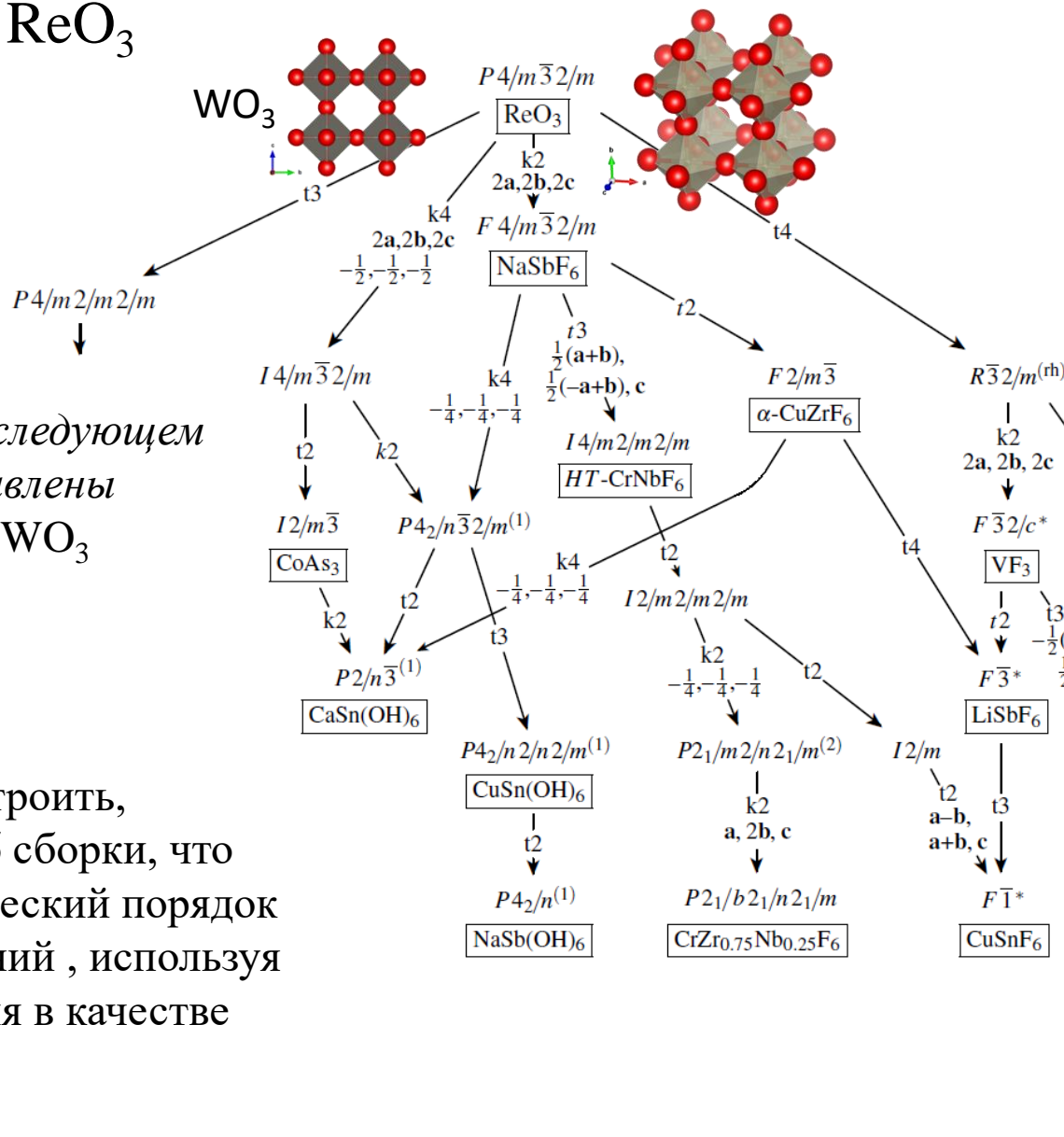
Структура гидроксида индия подобна структуре скуттерудита CoAsS

Не смотря на одинаковый размер это соотношение нельзя отнести к изотрансляционным!

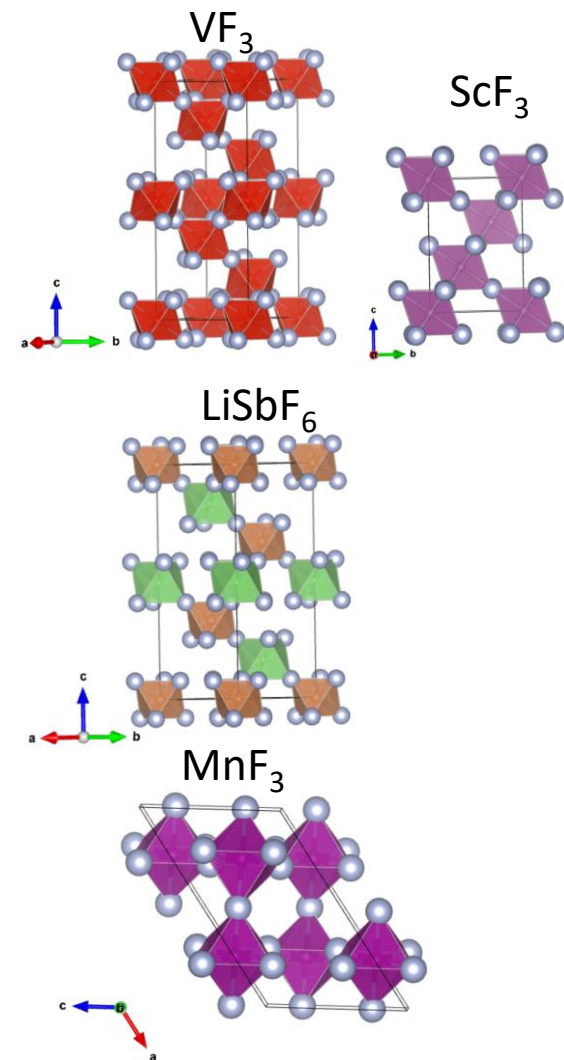
Потеря макроросности приводит к возможности расщепления позиции металла



# Семейство структур $\text{ReO}_3$



Ветвь дерева, обусловленная замещением атомов металла



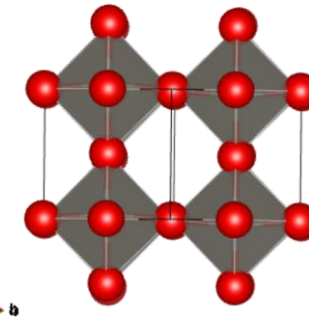
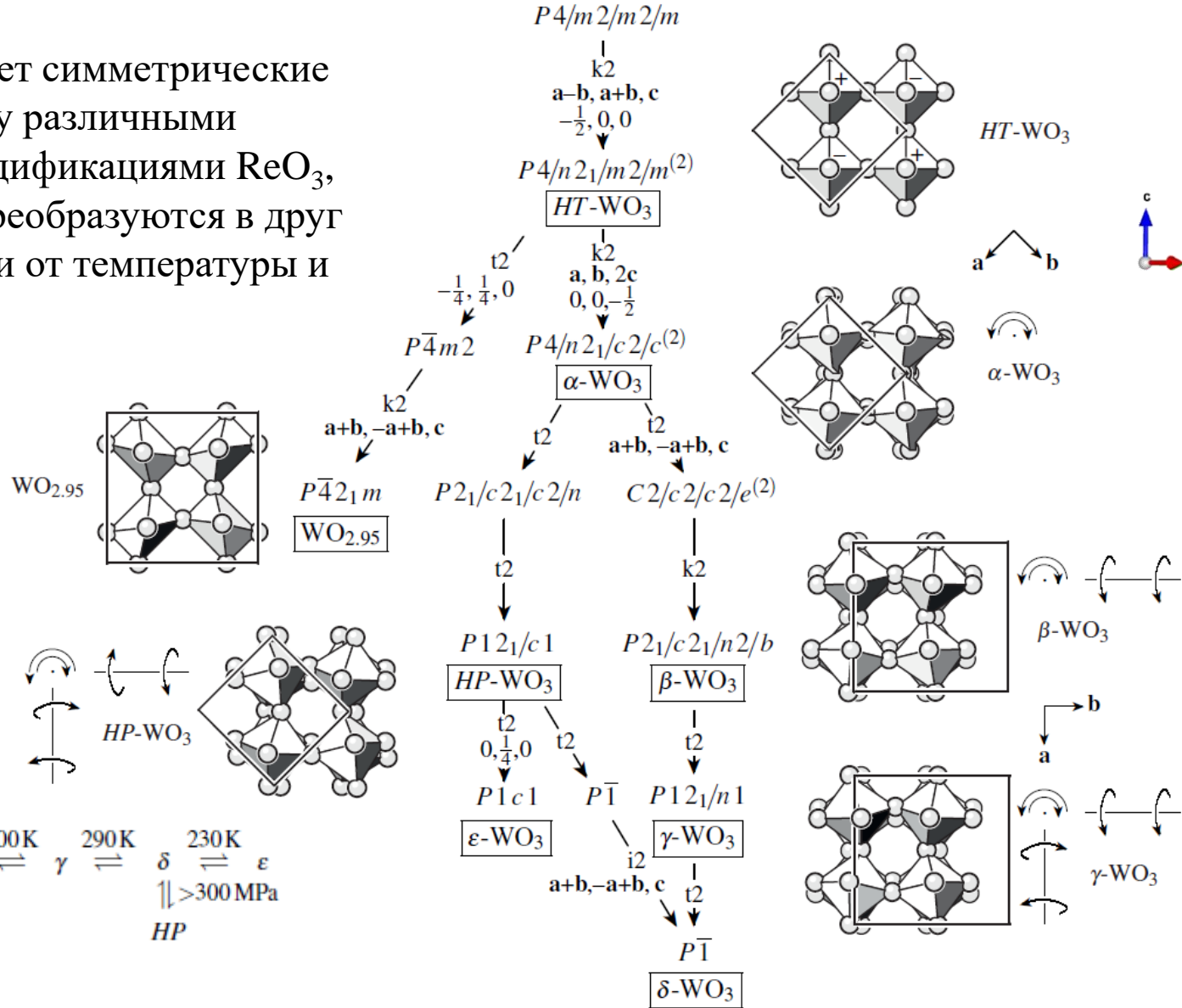
В продолжении на следующем слайде представлены модификации  $\text{WO}_3$

Большие деревья можно построить, используя модульный способ сборки, что позволяет внести систематический порядок в обширные классы соединений, используя симметрические соотношения в качестве руководящего принципа

# Семейство структур $\text{ReO}_3$

Ветвь демонстрирует симметрические соотношения между различными полиморфными модификациями  $\text{ReO}_3$ , которые взаимно преобразуются в друга в зависимости от температуры и давления

Продолжение



- Искажения связаны с:
- 1) смещением атомов W из центров октаэдров,
  - 2) Взаимным вращением октаэдров
  - 3) Деформацией октаэдров

# Классификация поворотов и наклонов (tilting) октаэдров в терминологии Глейзера

Коэффициент толерантности (устойчивости) по Гольдшмидту, рассчитанный по следующей формуле, позволяет определить стабильность перовскитов.

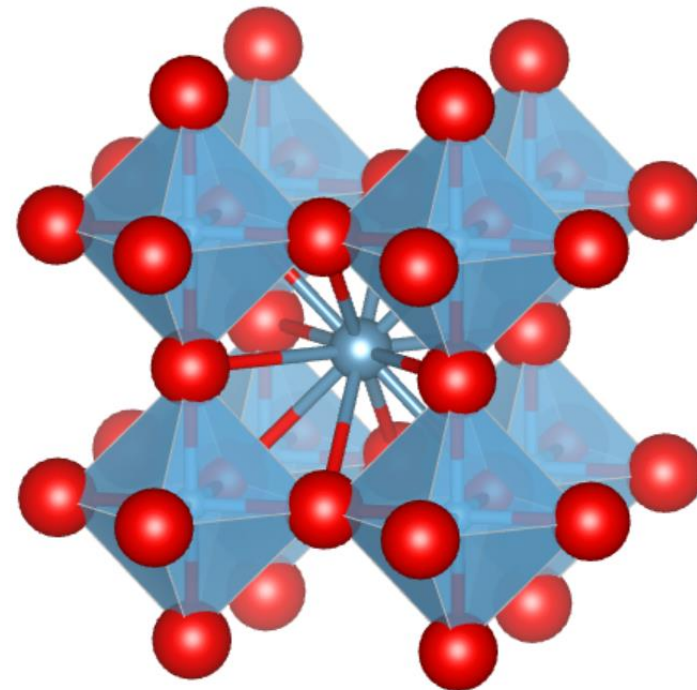
$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$$

где  $r_A$ ,  $r_B$  и  $r_X$  — это ионные радиусы ионов  $ABX_3$ .

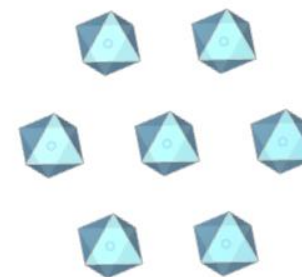
При  $t = 1$  образуется идеальный кубический перовскит.

Из-за разницы в размерах ионов, дефектов и температурных эффектов положение ионов смещается, что приводит к наклону октаэдра. При этом происходит уменьшение значения  $t$ , связанное с взаимными разворотами и наклонами октаэдров (например, когда катион А имеет небольшой размер). Например, такой наклон может снижать координационное число катиона в позиции А с 12 до 8. Это влияет на физические, магнитные и электрические свойства системы.

Для семейства перовскита существует 15 систем поворотов и наклонов октаэдров

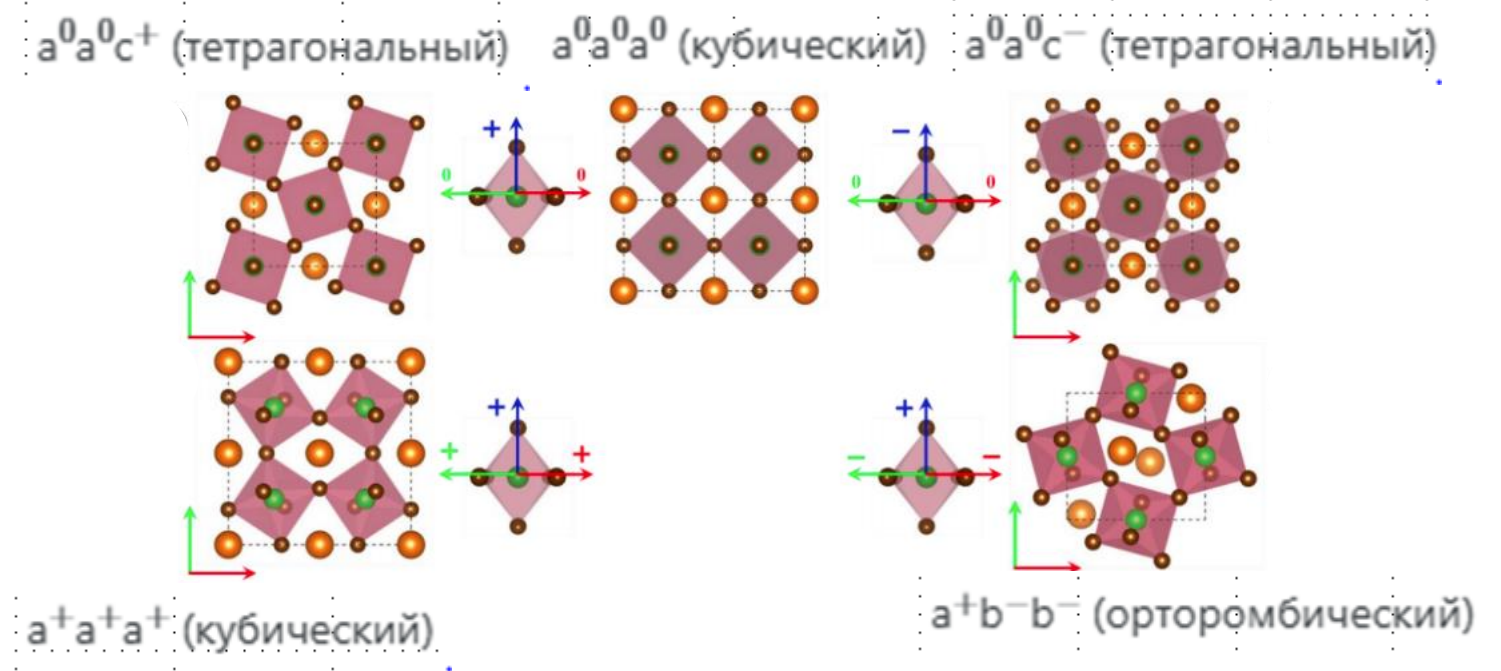
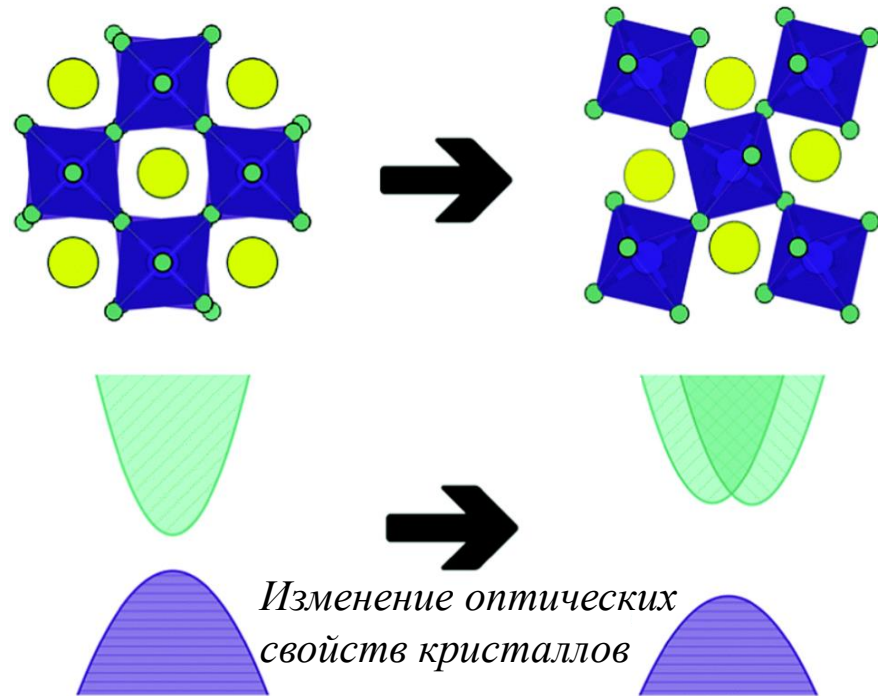


Пространственная группа  $Pm\bar{3}m$



# Классификация поворотов и наклонов (tilting) октаэдров в терминологии Глейзера

Наиболее часто применяется к перовскитоподобным структурам

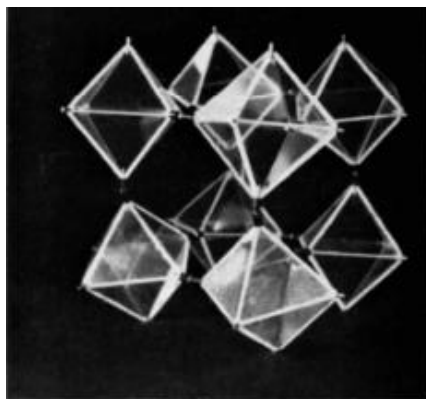


Последовательность символов соответствует кристаллографическим осям, то есть первый символ отвечает за поворот вокруг  $[100]$  и т. д.

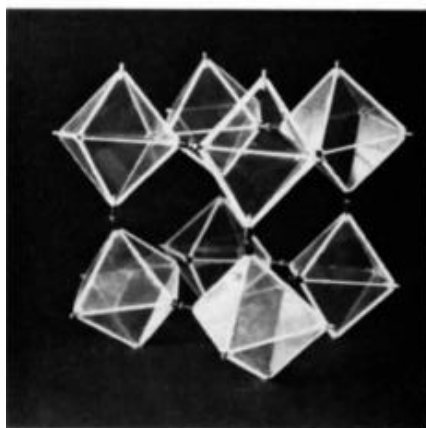
Одинаковые символы указывают на одинаковую *амплитуду* наклона.

Верхний индекс указывает на нулевой наклон (0), фазовый наклон (+) или противофазовый наклон (-) последующих слоев октаэдров.

Для семейства перовскита существует 15 систем поворотов и наклонов октаэдров



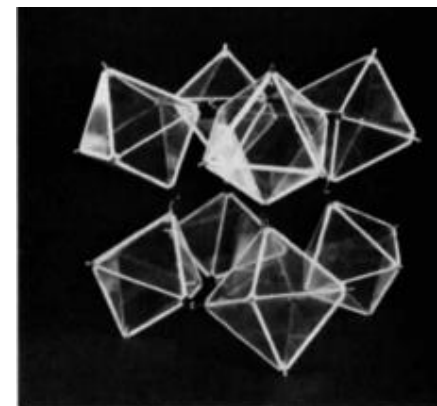
$a^0b^+c^+$



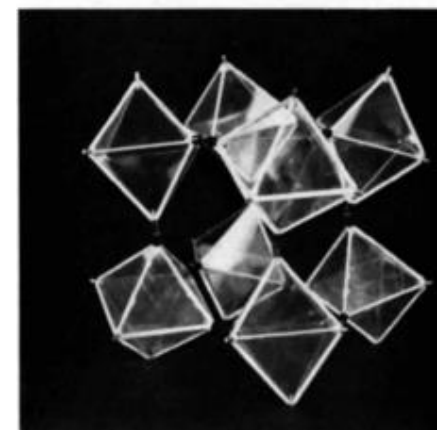
$a^0b^+c^-$



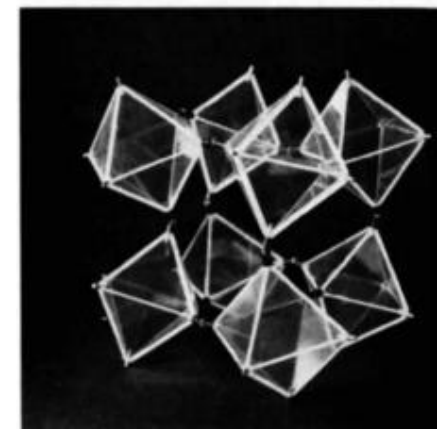
$a^0b^-c^-$



$a^+b^+c^-$



$a^+b^-c^-$



$a^-b^-c^-$

	Tilt class	Tilts	Tilt number	space-group	N
zero-tilt	000	$(a^0a^0a^0)$	23	$Pn\bar{3}m(\#221)$	1
One-tilt	00-	$(a^0a^0c^-)$	22	$I4/mcm(\#140)$	4
	00+	$(a^0a^0c^+)$	21	$P4/mbm(\#127)$	2
two-tilt	0--	$(a^0b^-b^-)$	20	$Imma(\#74)$	4
		$(a^0b^-c^-)$	19	$C2/m(\#12)$	4
	0+-	$(a^0b^+c^-)$	17	$Cmcm(\#63)$	8
	0++	$(a^0b^+b^+)$	16	$I4/mmm(\#139)$	8
three-tilt	---	$(a^-a^-a^-)$	14	$R\bar{3}c(\#167)$	6
		$(a^-b^-b^-)$	13	$C2/c(\#15)$	8
		$(a^-b^-c^-)$	12	$P1(\#2)$	8
	+--	$(a^+b^-b^-)$	10	$Pnma(\#62)$	4
		$(a^+b^-c^-)$	8	$P2_1/m(\#11)$	8
	++-	$(a^+a^+c^-)$	5	$P4_1/nmc(\#137)$	8
	+++	$(a^+a^+a^+)$	3	$Im\bar{3}(\#204)$	8
		$(a^+b^+c^+)$	1	$Immm(\#71)$	8

# Взаимосвязь группа-подгруппа в структурных типах с плотнейшими упаковками

Заполнение октаэдрических пустот в структурах с плотнейшими упаковками

NaCl производные структуры с удвоенным параметром элементарной ячейки

$F 4/m \bar{3} 2/m$

NaCl

Na:4a	Cl:4b
$m\bar{3}m$	$m\bar{3}m$
0	0
0	0
0	$\frac{1}{2}$

$t3$

$F 4/m 2/m 2/m^*$

4a	4b
$4/mmm$	$4/mmm$
0	0
0	0
0	$\frac{1}{2}$

Трехслойная  
плотнейшая упаковка  
атомов F. Атомы Sn  
занимают  $\frac{1}{4}$   
октаэдрических пустот

$k2$

$C 4_2/e 2/m 2/g_2^{(1)**}$

4a	4b
$\bar{4}m2$	$\bar{4}m2$
0	0
0	0
0	$\frac{1}{2}$

$k2$

$C 4/m 2/m 2/m^{\dagger\dagger}$

2a	2d	2b	2c
$4/mmm$	$4/mmm$	$4/mmm$	$4/mmm$
0	0	0	0
0	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0

$k2$   
a, b, 2c

$I 4_1/a 2/m 2/d^{(1)}$

4a	4b	8e
$\bar{4}m2$	$\bar{4}m2$	$2mm.$
0	0	0
0	0	0
0	$\frac{1}{2}$	0.208

$k2$   
a, b, 2c

$I 4/m 2/m 2/m$

2a	2b	4d	4e	4c
$4/mmm$	$4/mmm$	$\bar{4}m2$	$4mm$	$mmm.$
0	0	0	0	0
0	0	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0.236	0

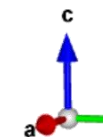
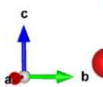
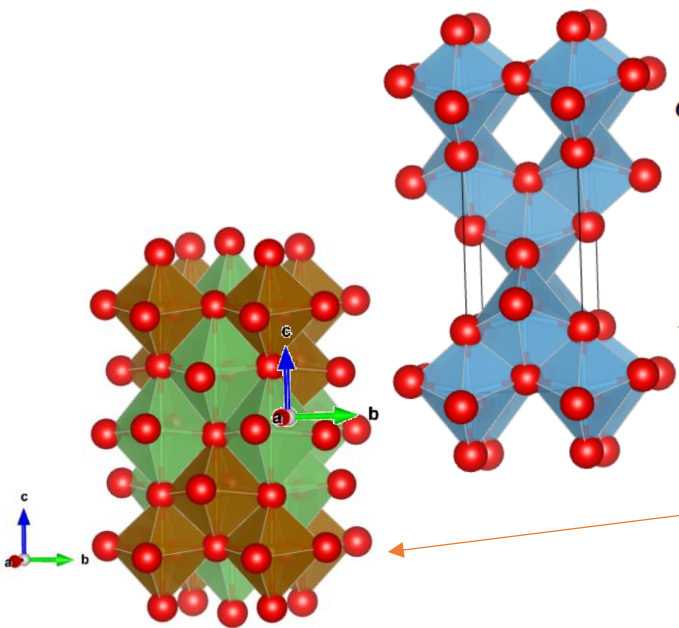
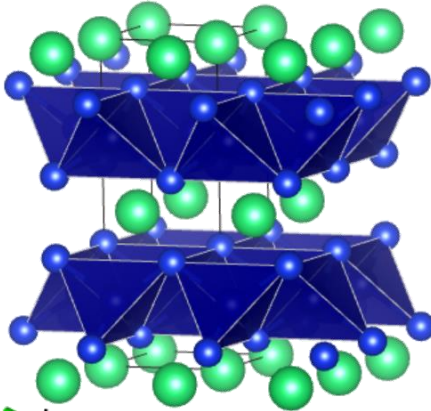
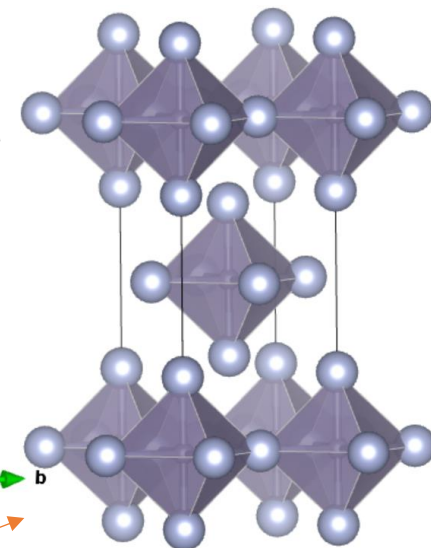
anatase	Ti	•	O
$\gamma$ -LiFeO <sub>2</sub>	Li	Fe	O <sup>†</sup>

$^{\dagger} z = 0.232$

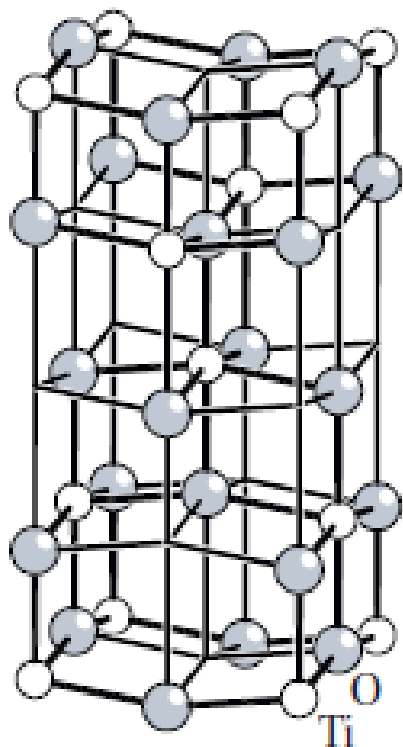
SnF <sub>4</sub>	Sn	•	F	F
ThCr <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	Th	•	Cr	Si <sup>‡</sup>

$^{\ddagger} z = 0.377$

conventional settings, cell  $\frac{1}{2}(a-b), \frac{1}{2}(a+b), c$ : \*  $I 4/m 2/m 2/m$  \*\*  $P 4_2/n 2/n 2/m$  ††  $P 4/m 2/m 2/m$



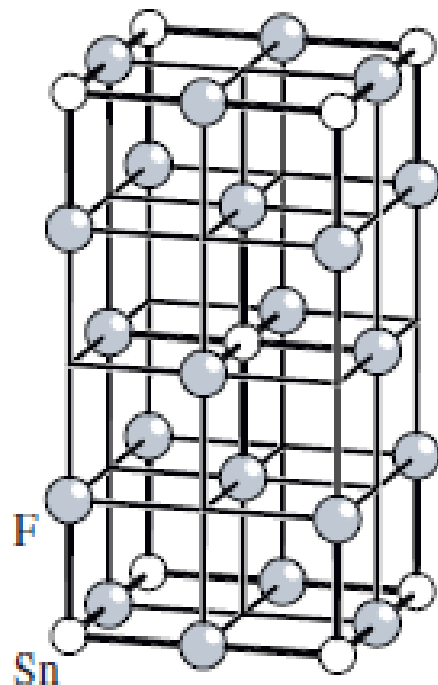
$c/a=2,51$



Структура анатаза  $\text{TiO}_2$

$P_{a}^{4_1}md$

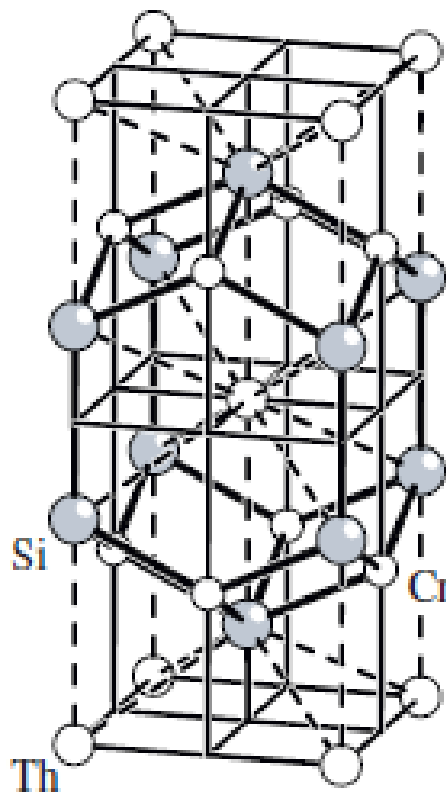
$c/a=1,96$



Структура  $\text{SnF}_4$

$I_{m}^{4}mm$

$c/a=2,62$

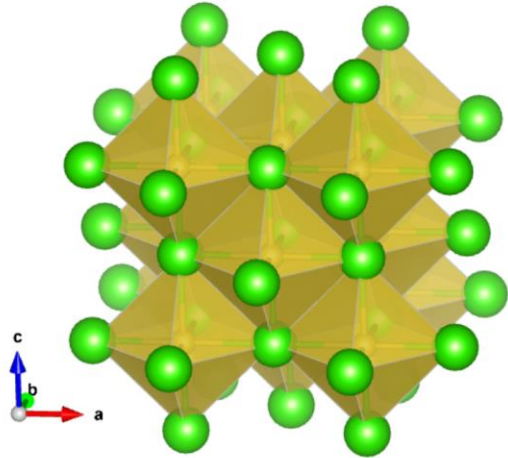


Структура  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$

$I_{m}^{4}mm$

Атом Si имеет 1 степень свободы по оси и значительно отклоняется от идеальной позиции:  $z=0,377$  вместо  $0,25$ , что приводит к координационному числу Th 10. Искажение структуры относительно прототипа настолько велико, что применение в этом случае аппарата теории групп носит формальный характер, не имеющий ни химического, ни физического обоснования. Однако к этому структурному типу относится около 90 структур и такое ее представление часто используется как мнемоническое правило запоминания

NbO как дефектная структура NaCl



$F 4/m\bar{3}2/m$

NaCl

k4

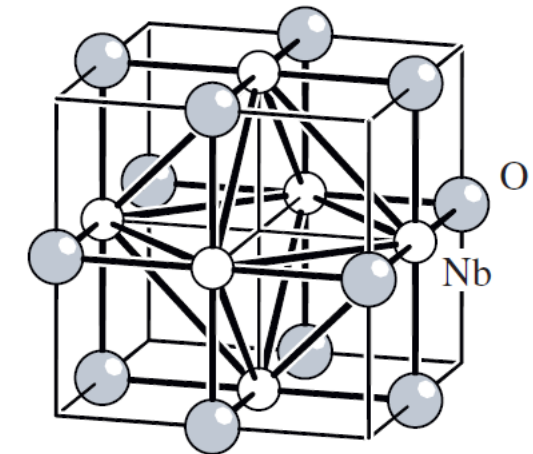
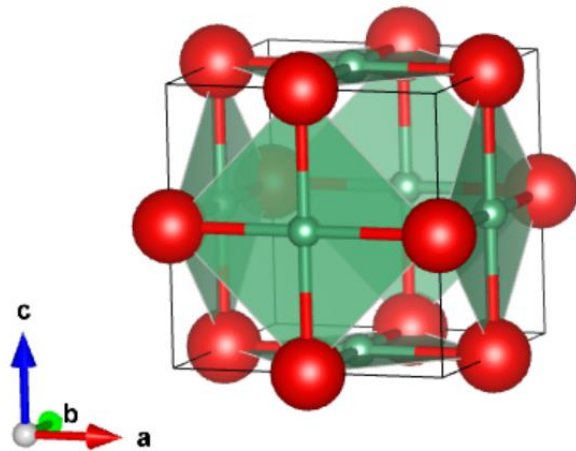
$P 4/m\bar{3}2/m$

NbO

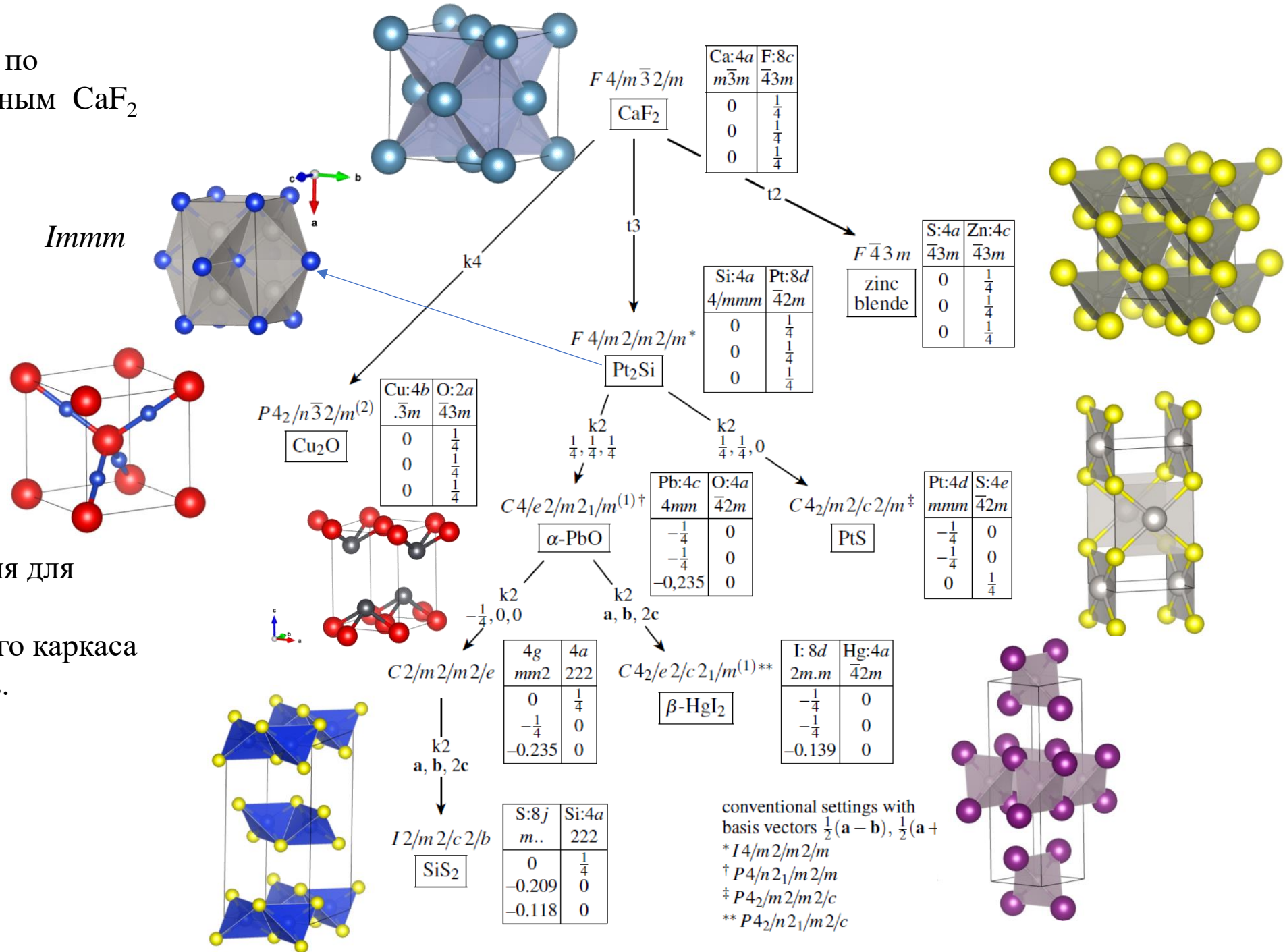
Na: $4a$	Cl: $4b$
$m\bar{3}m$	$m\bar{3}m$
0	0
0	0
0	$\frac{1}{2}$

$\square$ : $1a$	Nb: $3c$	$\square$ : $1b$	O: $3d$
$m\bar{3}m$	$4/mmm$	$m\bar{3}m$	$4/mmm$
0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$

В структуре вакантна  $\frac{1}{4}$  анионных и катионных позиций. Структуру можно представить как каркас октаэдрических полиэдров из атомов Nb, соединенных по вершинам, что делает использование аппарата теории групп в данном случае вполне оправданным

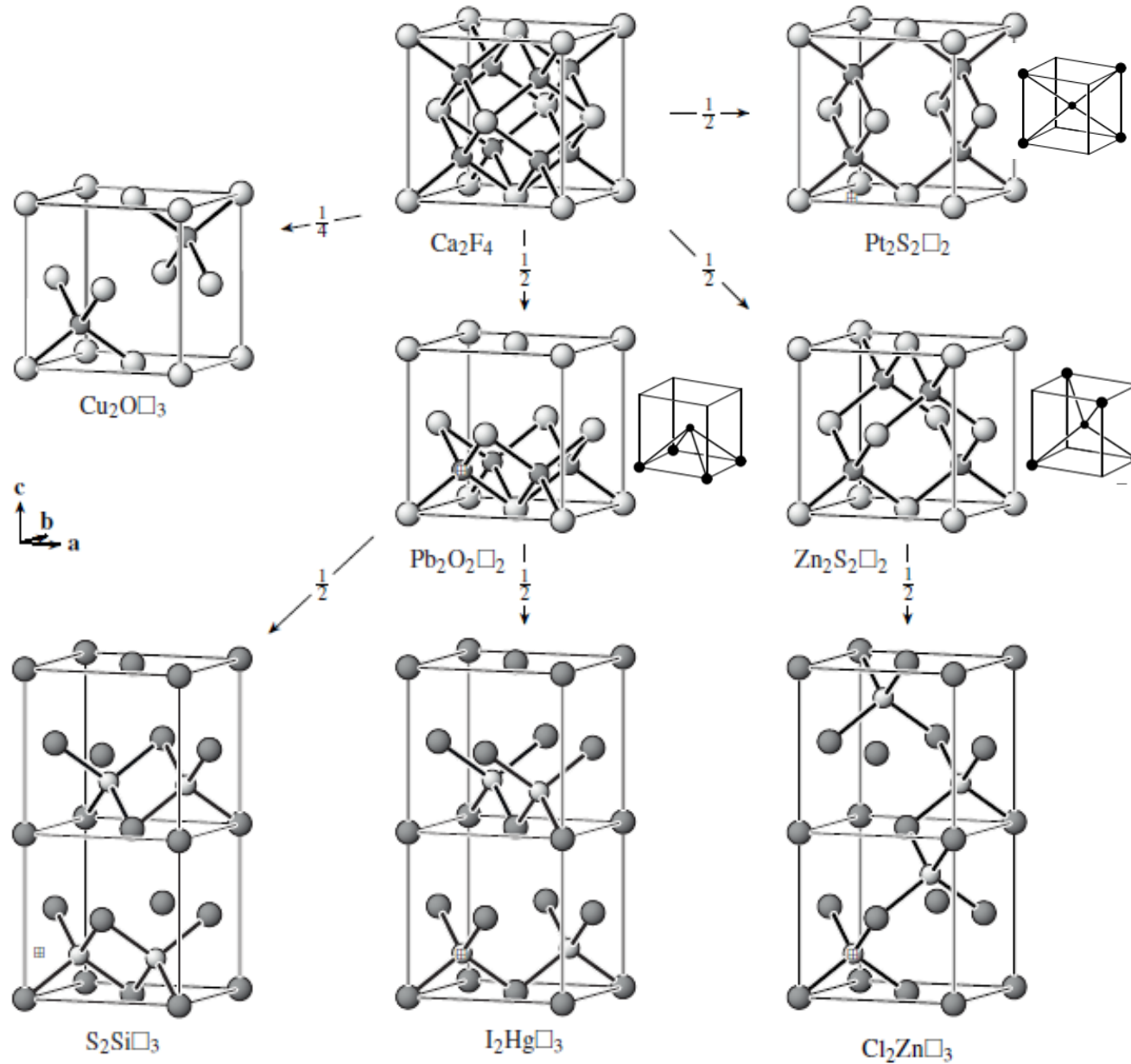


Дерево Бернигаузена по структурам производным  $\text{CaF}_2$



Групповые соотношения для структур, полученных удалением из катионного каркаса какой-то части анионов.

# Элементарные ячейки структур



Так как каркас катионный в зависимости от способа удаления анионов изменяется координационное число и (или) координационный полиэдр

Существует множество типов фазовых переходов, выделенных на основе многочисленных экспериментальных данных и являющихся предметом обширной области исследований в физике, химии, кристаллохимию

## Структурная классификация фазовых переходов по Бюргеру

```
graph TD; A[Структурная классификация фазовых переходов по Бюргеру] --> B[Реконструктивные фазовые переходы (первого порядка)]; A --> C[Дисторсионные фазовые переходы]; A --> D[Переходы типа порядок-беспорядок];
```

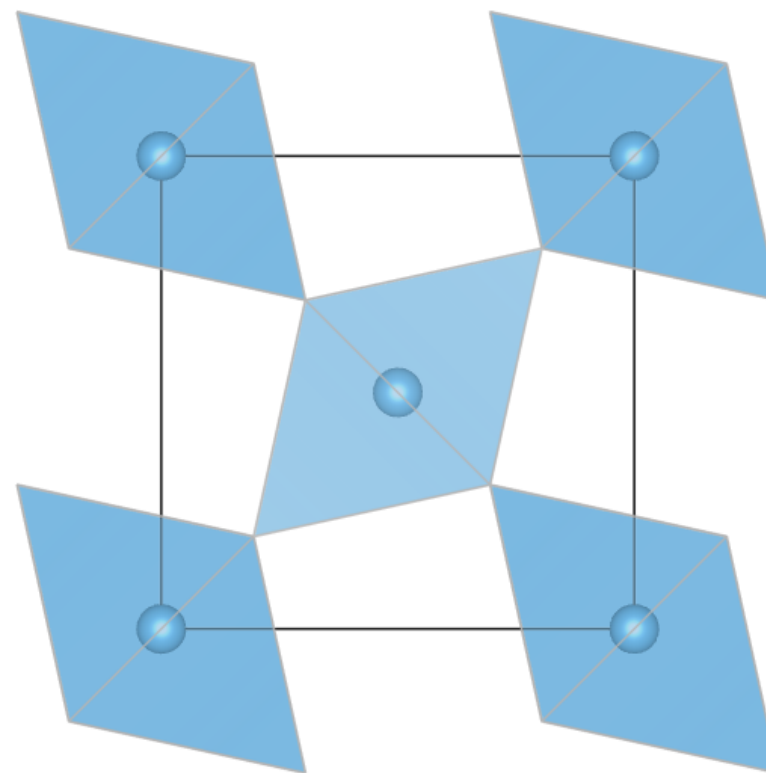
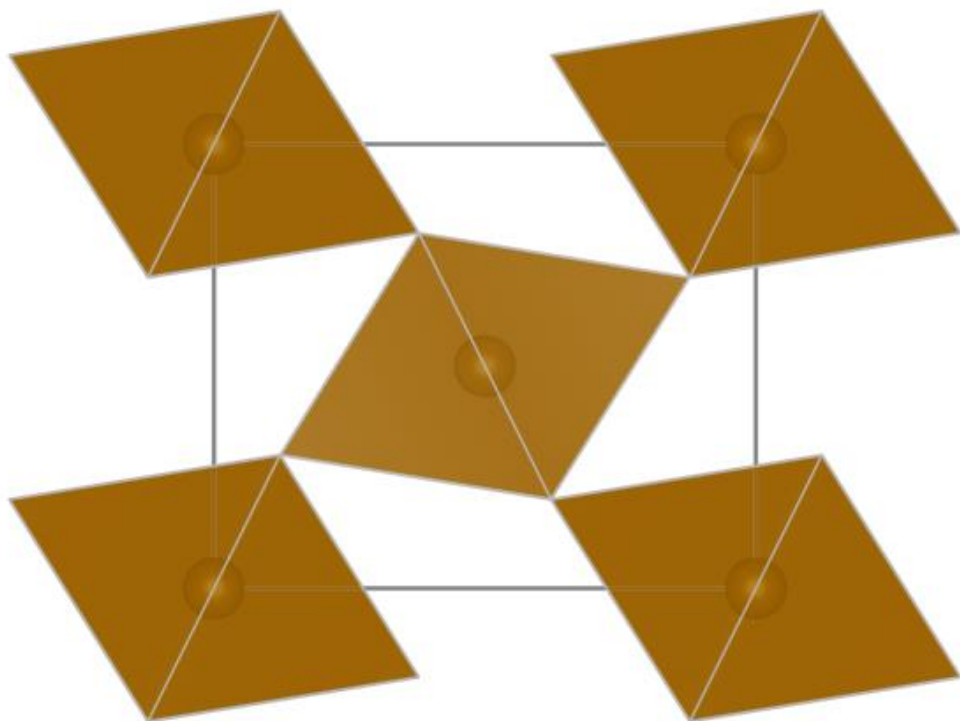
Реконструктивные фазовые переходы (первого порядка).

Дисторсионные фазовые переходы

Переходы типа порядок-беспорядок

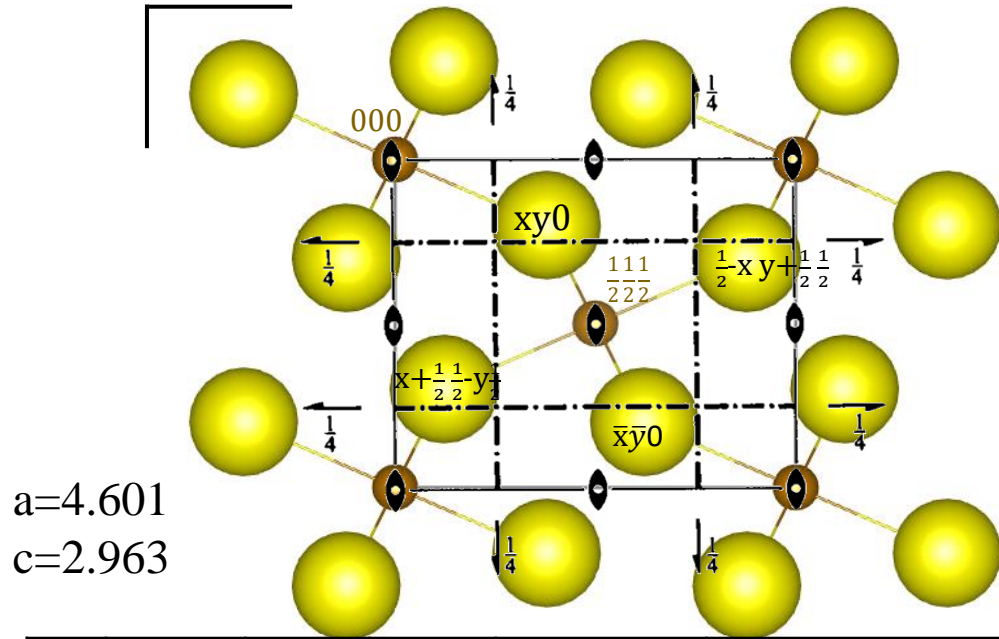
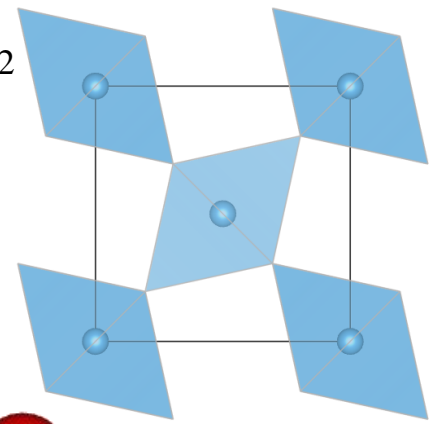
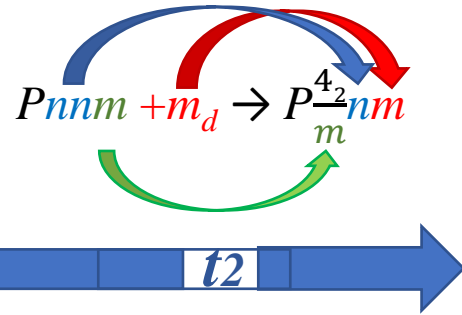
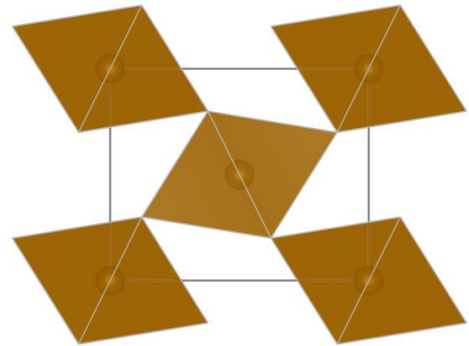
# Групповые соотношения в фазовых переходах

## Топология структур рутила $\text{TiO}_2$ и марказита $\text{FeS}_2$



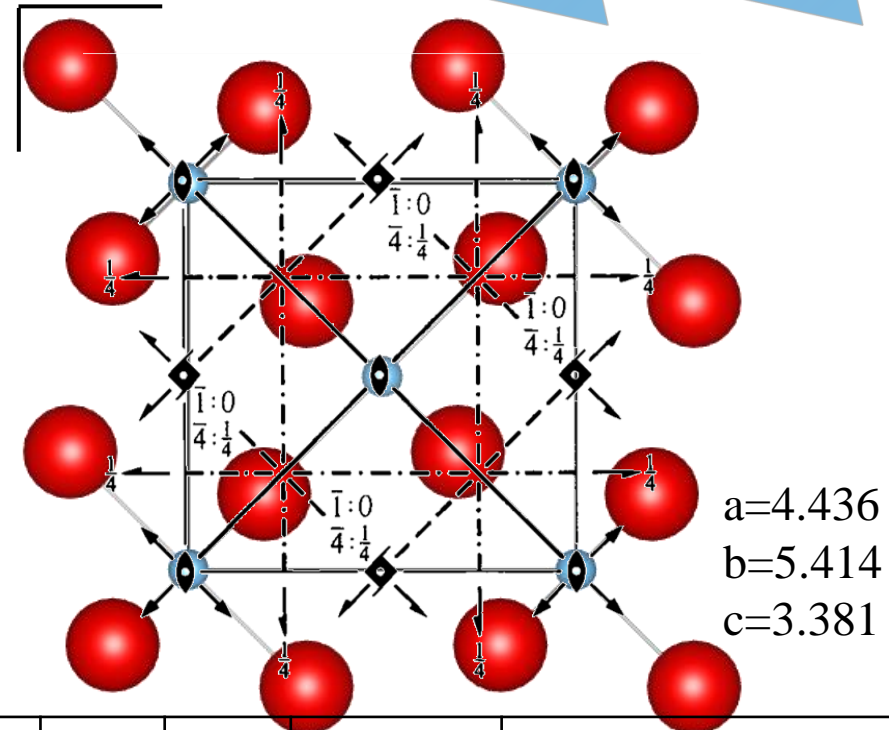
Основу обеих структур составляет двухслойная плотнейшая упаковка анионов, в которой катионы заполняют половину октаэдрических пустот колоннами. Октаэдры в колонны объединяются по ребрам, колонны между собой соединяются по вершинам.

# Взаимосвязь типа группа-подгруппа между структурами рутила $\text{TiO}_2$ и марказита $\text{FeS}_2$



матрица преобразования координатных осей

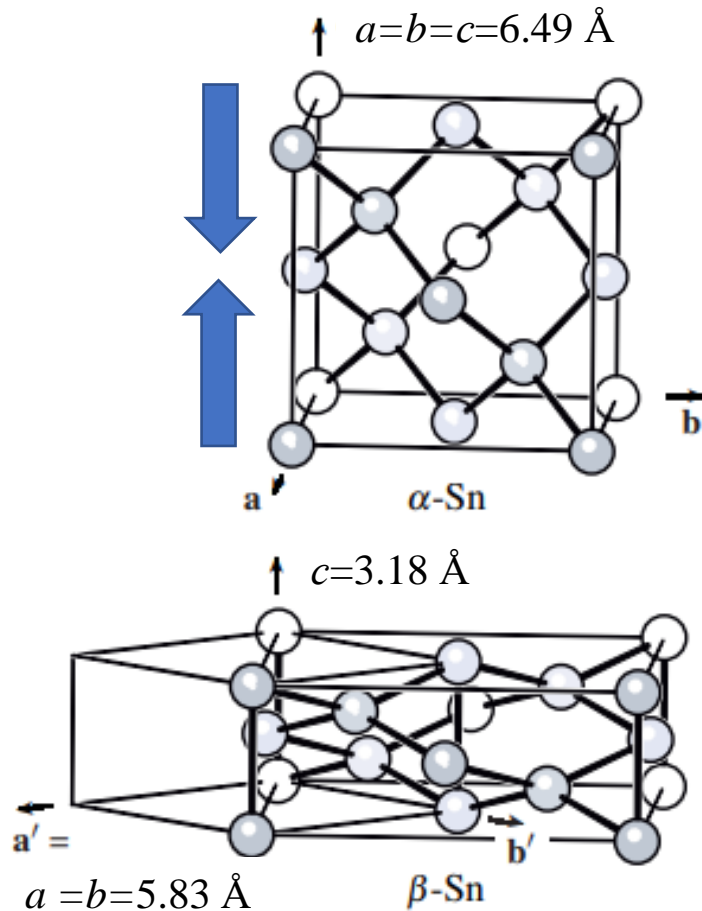
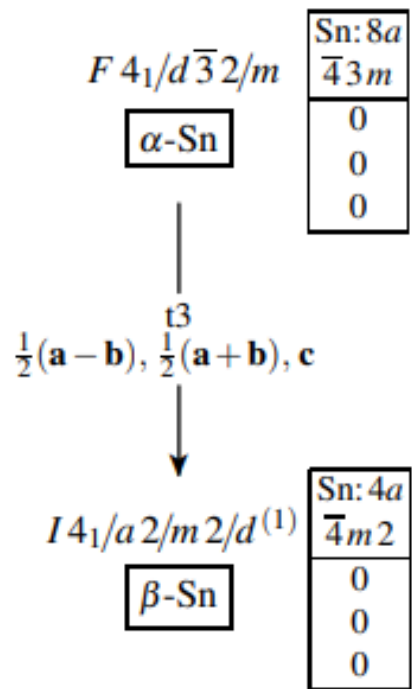
$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$



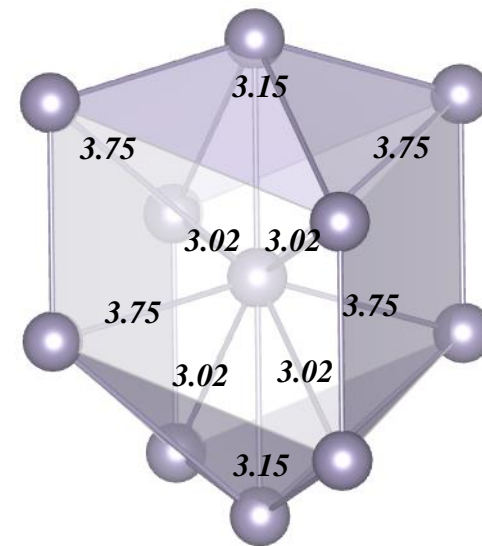
	СП	ВСП	ЧСС	Кратность	Координаты
Fe	$2/m$	4	0	$8/4=2$	$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
S	$m$	4	1 $x, y$	$8/2=4$	$xy0, \bar{x} \bar{y}0, x + \frac{1}{2} \frac{1}{2} - y \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - x \frac{1}{2} + y \frac{1}{2}$

	СП	ВСП	ЧСС	Кратность	Координаты
Ti	$mmm$	8	0	$16/8=2$	$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
O	$m2m$	4	1 $x(y)$	$16/4=4$	$xx0, \bar{x} \bar{x}0, x + \frac{1}{2} \frac{1}{2} - y \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - x \frac{1}{2} + y \frac{1}{2}$

## Взаимосвязь группа-подгруппа между структурами $\alpha$ - и $\beta$ -олова



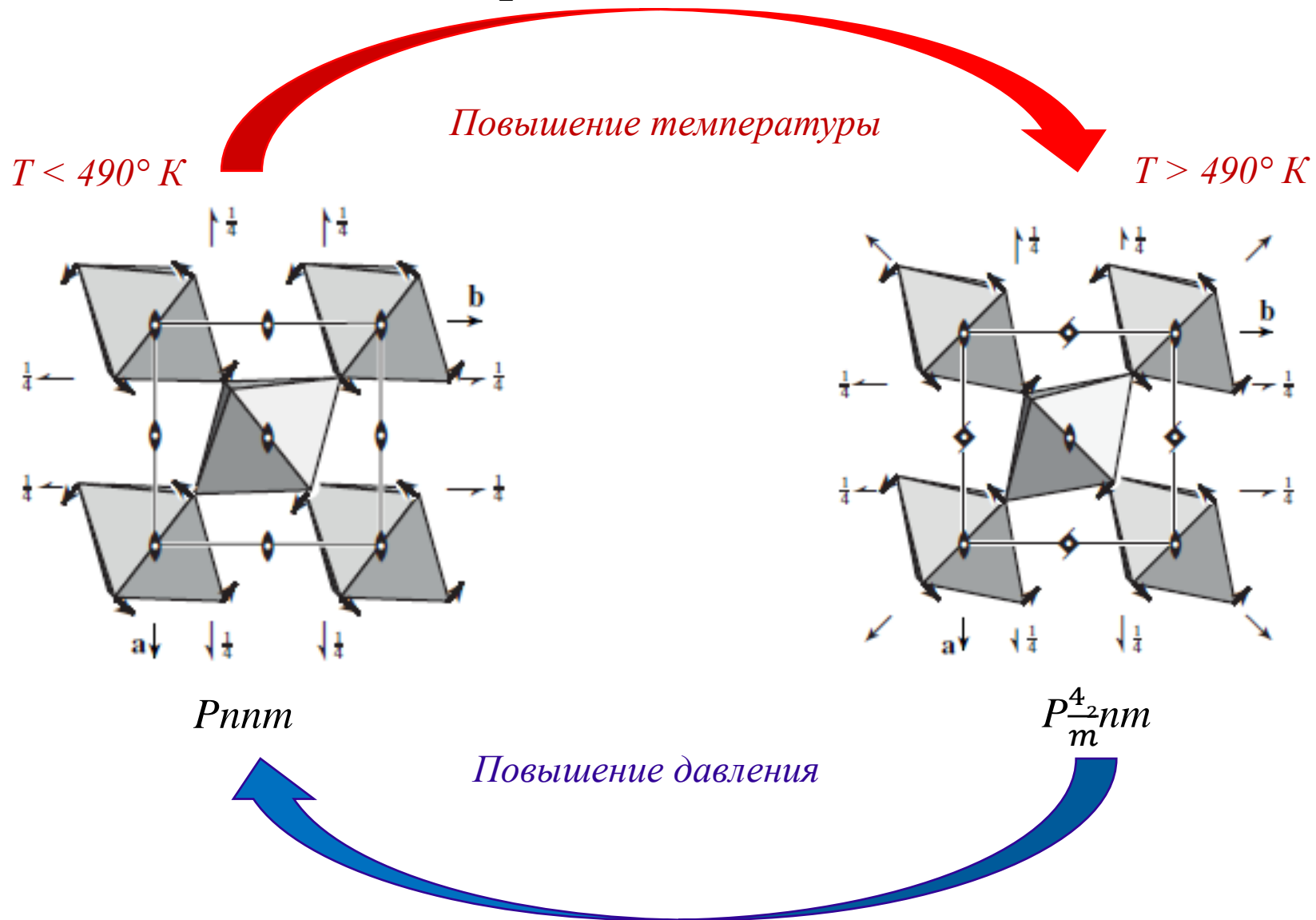
Структуру  $\beta$ -олова можно представить как сильно сжатую вдоль одной из координатных осей структуру  $\alpha$ -олова со структурой типа алмаза  $Fd\bar{3}m$ : один из параметров уменьшается практически вдвое. Координационное число увеличивается с 4 до 10 (6+4). Объем ячейки уменьшается до 79% от первоначальной кубической ячейки. Позиция атома не расщепляется, но понижается ее симметрия.



Сжатие вдоль оси Z приводит к исчезновению осей 3 и понижению симметрии в 3 раза: получающаяся пространственная группа можно формально записать как  $F\frac{4}{d}1\frac{2}{m}$ , которая в стандартной для тетрагональной сингонии  $I$ -установке переходит в группу  $I\frac{4}{a}1md$ .

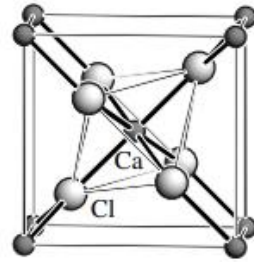


Полиморфный переход от тетрагональной структуры  $\text{CaCl}_2$  (структурный тип рутила) к ромбическому  $\text{CaCl}_2$



Структурный тип рутила

$P4_2/m2_1/n2/m$	Ca: 2a	Cl: 4f
CaCl <sub>2</sub> , > 490 K	mmm	m2m
	0	0.304
	0	0.304
	0	0

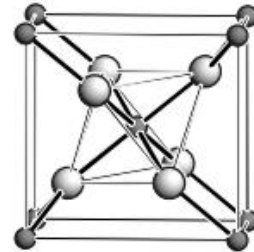


$a = b = 637.9$  pm  
 $c = 419.3$  pm  
at 520 K



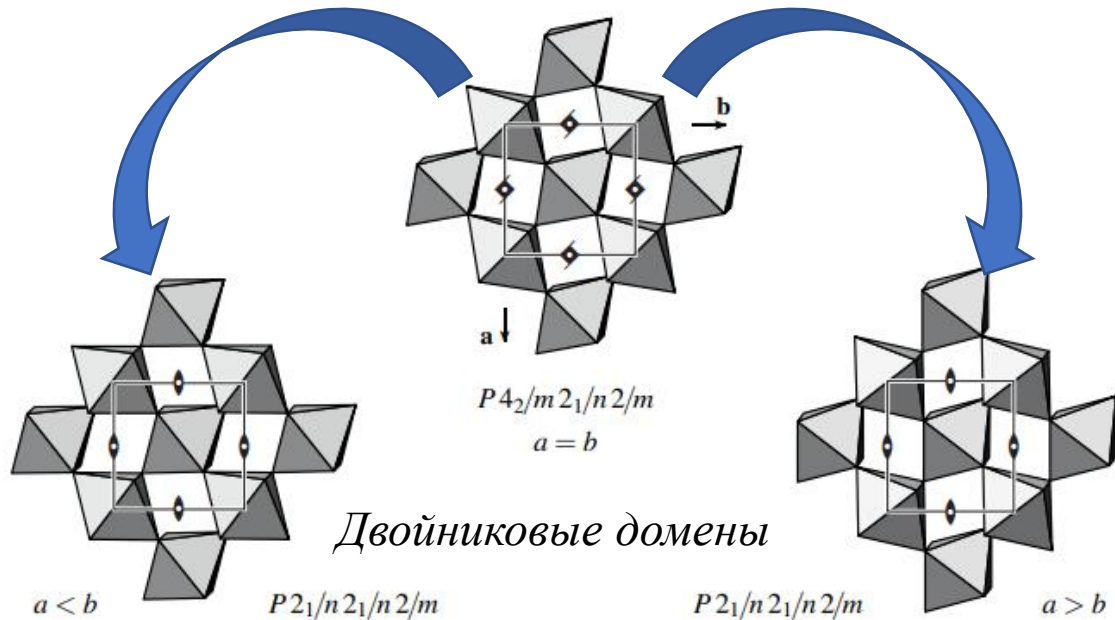
Структурный тип CaCl<sub>2</sub>

$P2_1/n2_1/n2/m$	Ca: 2a	Cl: 4g
CaCl <sub>2</sub> , < 490 K	$\dots 2/m$	$\dots m$
	0	0.279
	0	0.327
	0	0



$a = 625.7$  pm  
 $b = 643.8$  pm  
 $c = 416.8$  pm  
at 298 K

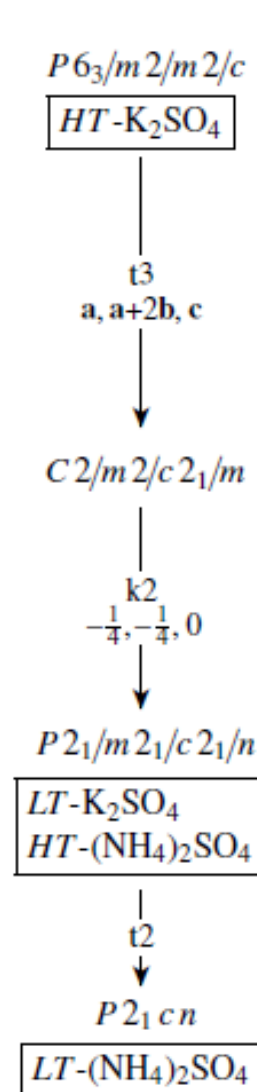
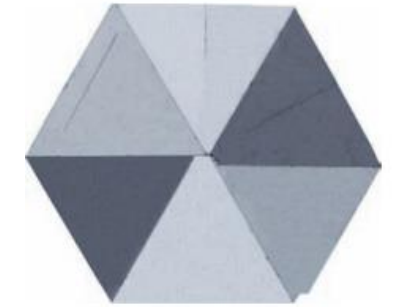
$t_2$



Групповое соотношение между двумя модификациями часто определяет тип двойникования

В процессе фазового перехода в твердом состоянии образуются двойники. При превращении тетрагональной фазы в ромбическую с индексом понижения симметрии 2 позволяет ожидать появление двойников с 2 ориентационными состояниями, которые могут быть связаны отражением в диагональной плоскости, которая исчезла в процессе понижения симметрии, но осталась в виде двойнивающего элемента симметрии.

# Взаимосвязь группа-подгруппа для сульфатов калия и аммония



K: 2a	K: 2c	S: 2d	847 K [300]: a=5.886Å b=8.118Å
$\bar{3}m.$	$\bar{6}m2$	$\bar{6}m2$	
0	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	
0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	
0	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	

$x - \frac{1}{2}y, \frac{1}{2}y, z$   
 ↓ ↓ ↓  

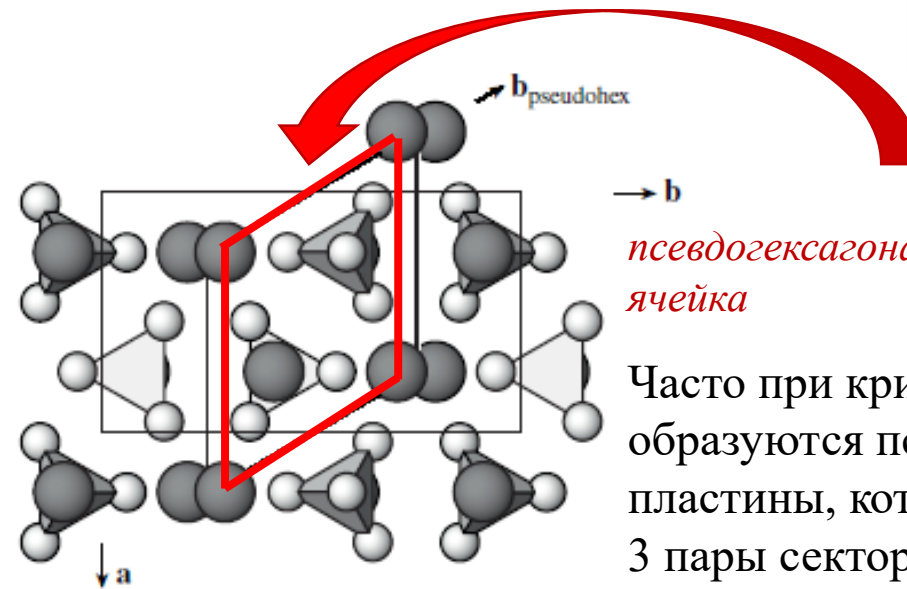
4a	4c	4c
$2/m..$	$m2m$	$m2m$
0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
0	0.167	0.167
0	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$

 $x + \frac{1}{4}, y + \frac{1}{4}, z$

K: 4c	K: 4c	S: 4c	O: 4c	O: 4c	O: 8d	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 293 K [298, 299]:	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 233 K [301]:
$m..$	$m..$	$m..$	$m..$	$m..$	1		
$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.959	a=5.763Å	a=5.979Å
0.295	0.411	0.420	0.416	0.558	0.352	b=10.071Å	b=10.612Å
0.011	0.674	0.233	0.038	0.296	0.301	c=7.476Å	c=7.762Å

↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓  

N: 4a	N: 4a	S: 4a	O: 4a	O: 4a	O: 4a	O: 4a	219.5 K [302]: a=5.956Å b=10.569Å c=7.830Å
1	1	1	1	1	1	1	
0.258	0.753	$\frac{3}{4}$	0.773	0.777	0.923	0.525	
0.299	0.397	0.421	0.399	0.557	0.349	0.380	
0.023	0.682	0.243	0.060	0.281	0.334	0.302	

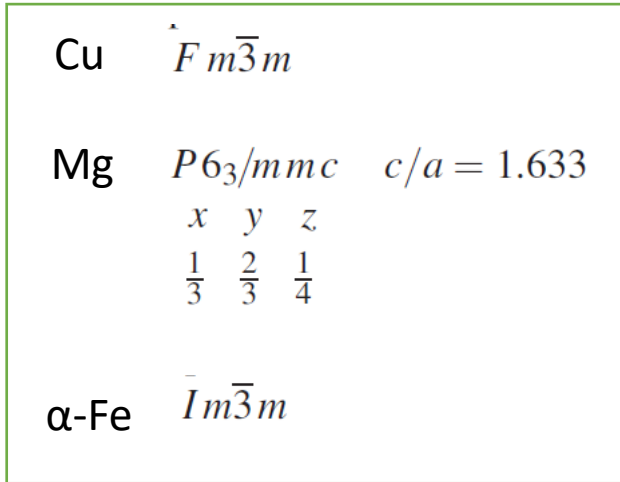


$\rightarrow b$   
*псевдогексагональная  
 ячейка*

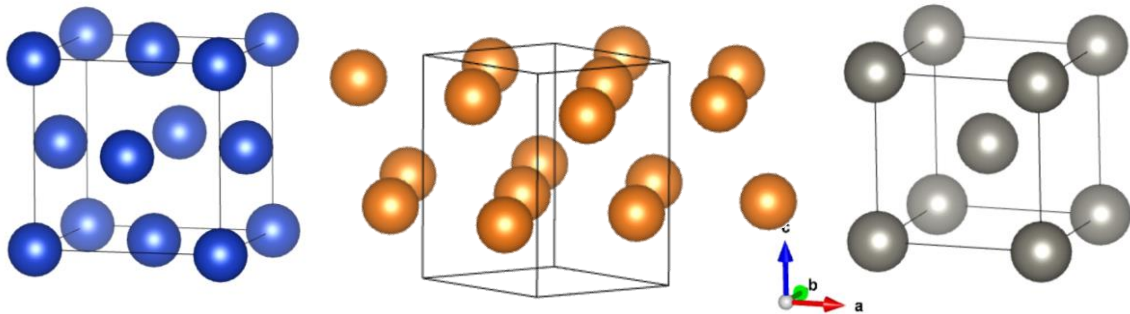
Часто при кристаллизации образуются псевдогексагональные пластины, которые разделяются на 3 пары секториальных доменов. При температуре 587° домены сливаются в один монокристалл. Изотипный сульфат аммония не имеет гексагональной модификации, так как «преждевременно плавится»

# Домашняя работа

Наиболее распространенные структурные типы металлов

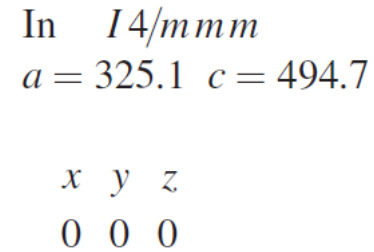


Группа-подгруппа

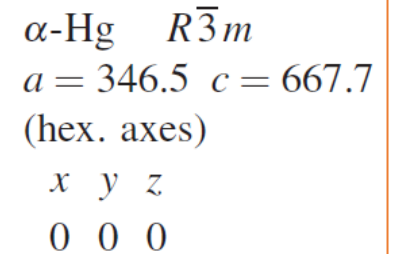


Напишите соотношения группа-подгруппа для следующих структур :

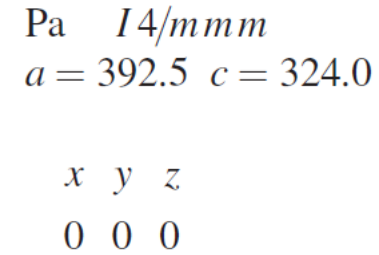
1)



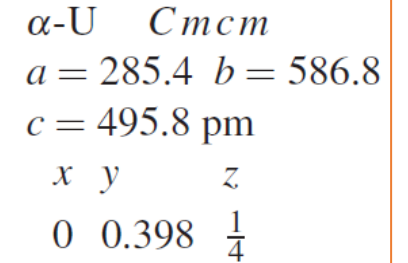
2)



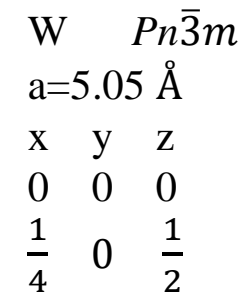
3)



4)



5)



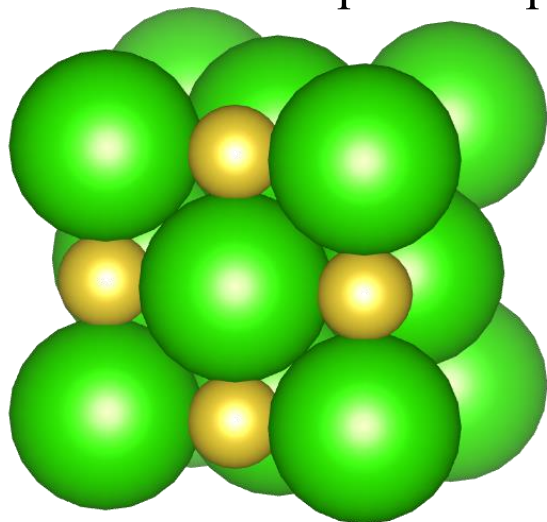
Менее симметричная структура из сравниваемых помещается в рамки более симметричной («зажимается»). Что бы описать переход от одной структуры к другой, допускаются некоторые послабления симметрии. Не существует **ОБЩЕГО** правила до какой степени допускаются отклонения. Их следует оценивать с помощью кристаллографических, кристаллохимических и физических параметров.

*«Все, что способствует лучшему пониманию структурных взаимосвязей является приемлемым».*

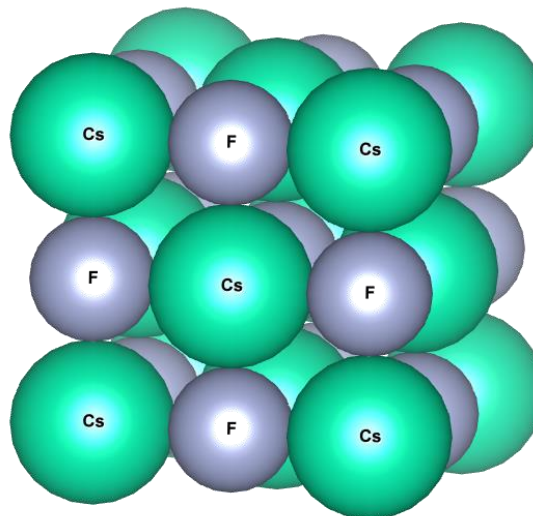
*У.Миллер*

*Допустимо все, что кристаллохимически оправдано*

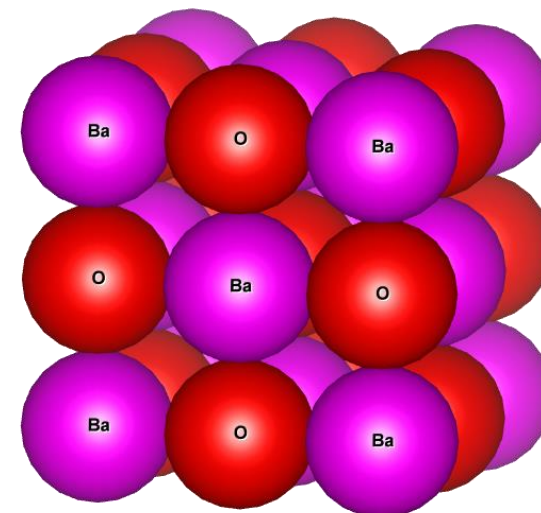
Так, соединения CsF и BaO, изоструктурные NaCl, имея разные параметры решетки, тем не менее относятся к одному структурному типу. Но с точки зрения их описания в рамках теории плотнейших упаковок они совершенно различны.



NaCl



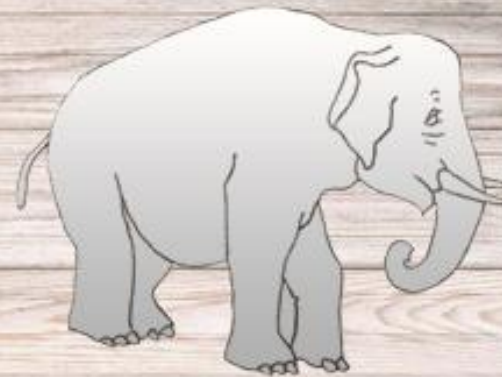
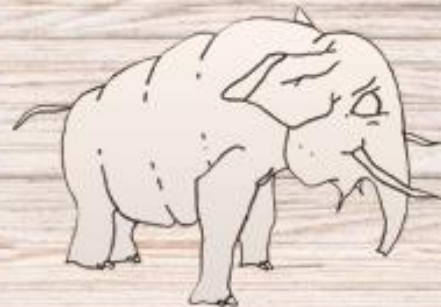
CsF



BaO



**"Сделай из мухи слона"**





1	$TiO_2$	Рутил	$P4_2/mnm$
2	$BaAl_4$		$I4/mmm$
3	$CuAl_2$		$I4/mcm$
4	$KN_3$		$I4/mcm$
5	$PbO$	Глет (литаргит)	$P4/nmm$
6	$PtS$	Куперит	$P4_2/mmc$
7	$Hg_2I_2$	Каломель	$I4/mmm$
8	$HgI_2$		$I4_2/nmc$
9	$BPO_4$		$I\bar{4}$
10	$CaWO_4$	Шеелит	$I\bar{4}_1/a$
11	$PdS$		$P4_2/m$
12	$CuN_3$		$I\bar{4}_1/a$
13	$PCl_5$		$P4/n$
14	$CuFeS_2$	Халькопирит	$I\bar{4}2d$
15	$Cu_2FeSnS_4$	Станнин	$I\bar{4}2m$
16	$Ag_2HgI_4$		$I\bar{4}2m$