



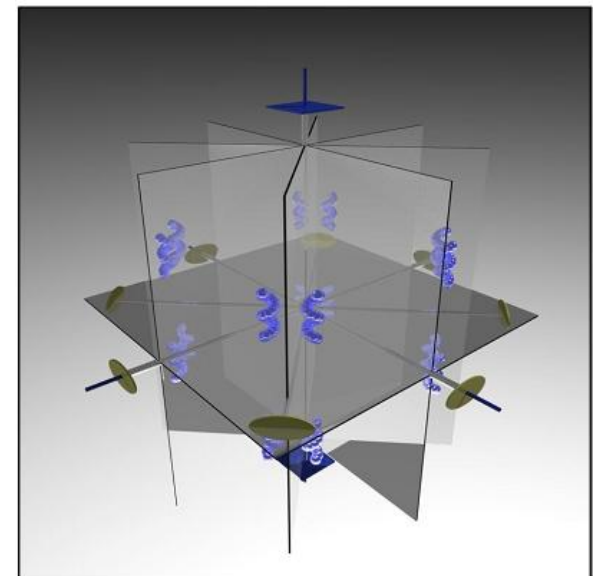
Основные сведения о симметрии кристаллов необходимые для работы со структурными данными

Д. Ю. Чернышов
SNBL at ESRF, Grenoble, France
Кафедра кристаллографии, СПбГУ, Санкт-Петербург



План лекции

1. Введение. Зачем нужно напоминать о симметрии.
Рекомендации по литературе.
2. Операции и элементы симметрии.
3. Точечные группы, решетки Браве, пространственные группы.
4. Симметрия в дифракции.
 - 4.1. Сфера Эвальда, обратная решетка и связь симметрии кристаллической структуры со симметрией дифракционной картины
 - 4.2 Дифракция на нецентросимметричных и киральных структурах. Резонансное рассеяние.
5. Заключение. Краткий повтор необходимых сведений и перечень практических упражнений.



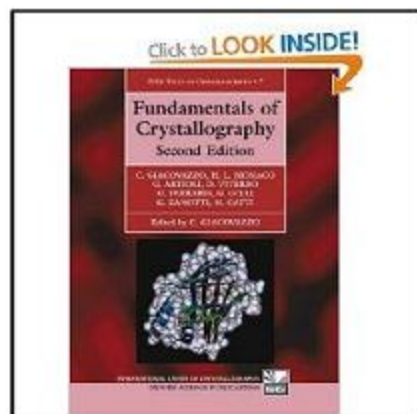
Зачем нужно напоминать о симметрии.

- Кристаллофизика
 - Сегнетоэлектрики, киральные структуры, мультиферроики
- Физика фазовых переходов
 - Угловая задача теории Ландау
 - Симметричная связь между структурными деформациями
- Самое главное – симметрия необходима для определения расположения атомов в структурах.

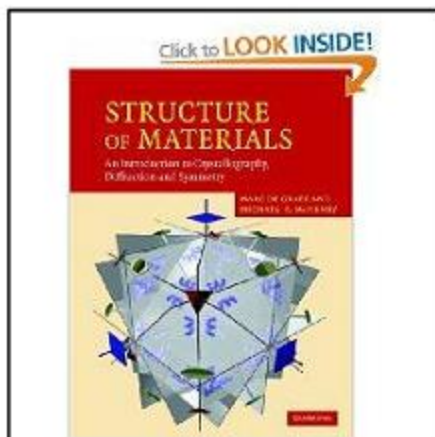
Предупреждение

- Данная лекция не является полным курсом по симметрии в кристаллографии.
- Ее задача – помочь слушателям вспомнить и обратить внимание на некоторые вопросы, которые, по опыту автора, вызывают трудности на практике

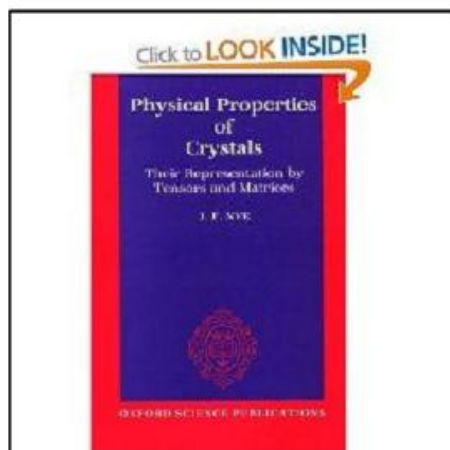
Современная литература



Fundamentals of Crystallography
C. Giacovazzo
Oxford University Press, 1992



Structure of Materials
Marc de Graef, Michael Mc Henry
Cambridge University Press, 2007



Physical properties of crystals and their representations by tensors and matrices

J.F. Nye

Oxford University Press, 1985.

If you feel advanced and want to know EVERYTHING in MODERN CRYSTALLOGRAPHY



International Tables for Crystallography, Volumes A - D



Операции и элементы симметрии.

What is symmetry?

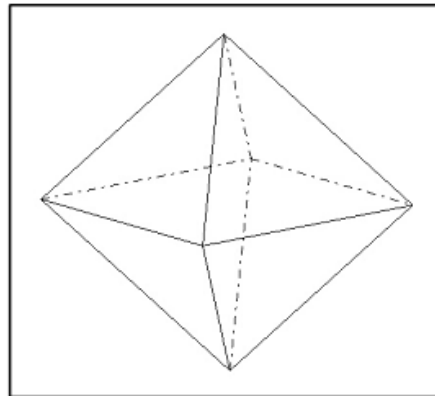
Symmetry is a property of an object to stay unchanged (invariant) after certain type of movement.

Symmetry operation

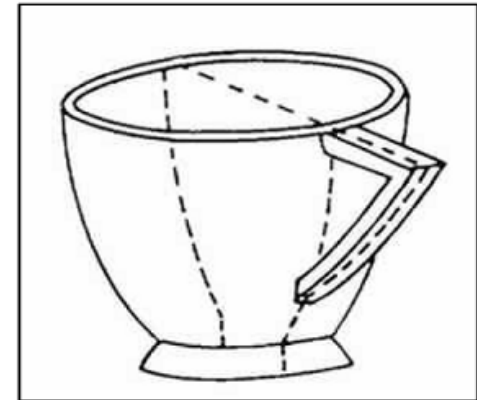
Symmetry operation is the movement which keeps the object unchanged



Rotation by 60 degrees



Rotation by 90 degrees
around the vertical axis



Reflection in the plane
through the middle

Types of symmetry operation

According to the type of movement there are different types of symmetry operations

1. Point symmetry: AT LEAST one point is fixed during the movement of the object

- *Rotation*
- *Reflection*
- *Inversion*
- *Combination of any above*

2. Space symmetry: no points are fixed during the movement of the object

- *Translation (lattice translation)*
- *Combination of translation and any kind of point symmetry operations*

Motif: the fundamental part of a symmetric design that, when repeated, creates the whole pattern

Operation: some act that reproduces the motif to create the pattern

Element: an operation located at a particular point in space

What is a symmetry group?

Symmetry group is a GROUP (in the mathematical sense) of movements each representing the particular symmetry operation (rotation, reflection, inversion, rotoinversion and translation). The elements of the GROUP ($G_1, G_2, \dots, G_n$) should satisfy the following conditions:

Closure

the combination of any pair of element gives another element of the group, i.e. $G_i * G_j$ belongs to the same group

Existence of identity element, I

the element which has the following property $I * G_i = G_i$

Associativity

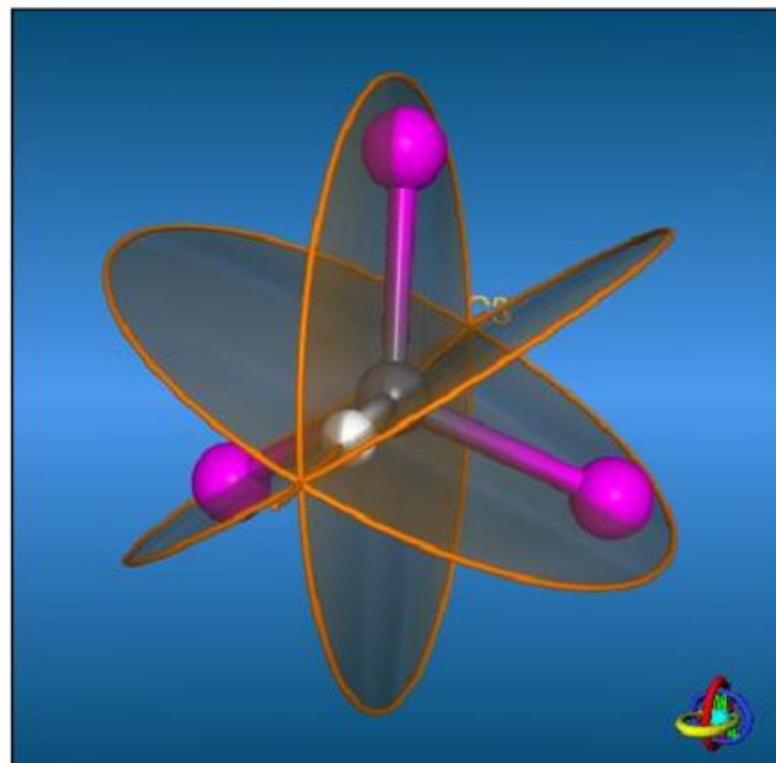
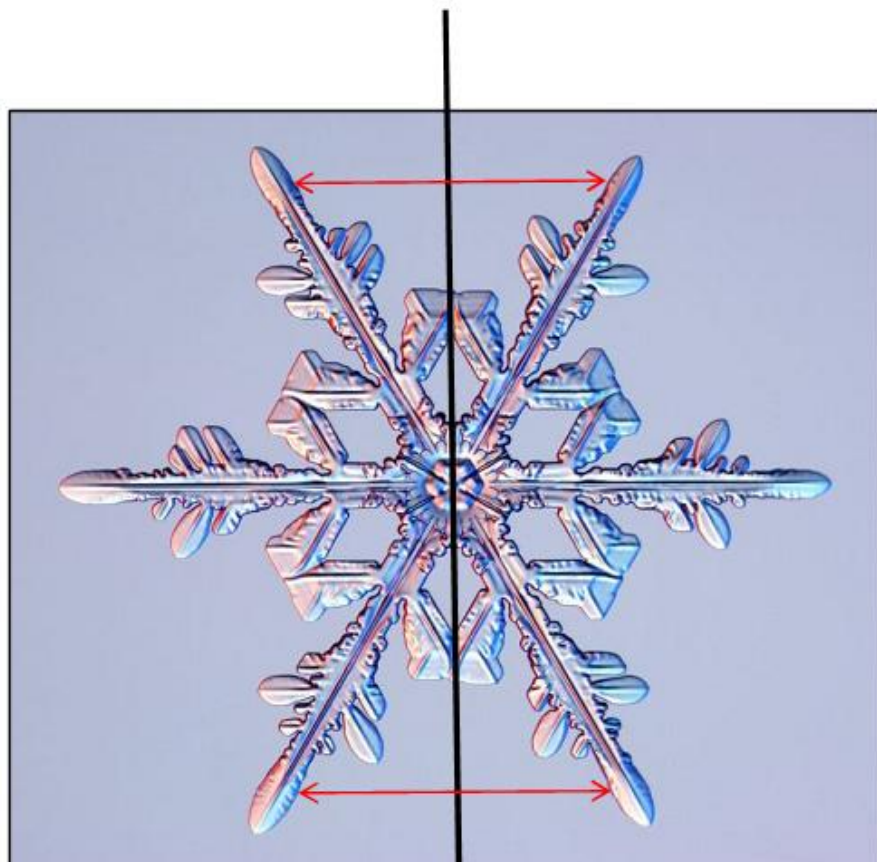
for any three elements of the group: $(G_i * G_j) * G_k = G_i * (G_j * G_k)$ holds

Invertibility of the elements

each element has the inversion element, i.e. $G_i G_i^{-1} = I$

Reflection symmetry

Movement: reflection in the mirror. Each point is replaced by its mirror reflection. The mirror is referred to as MIRROR PLANE and is designated by “m”.



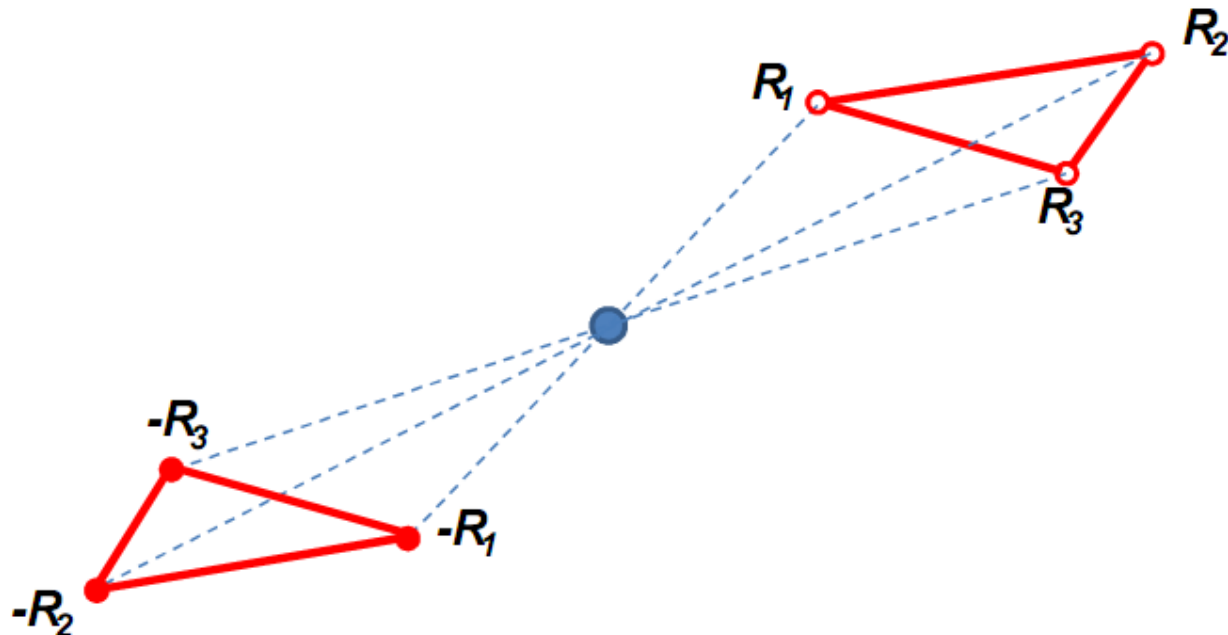
Inversion symmetry

Movement: inversion relative to the origin (centre of inversion). Each point is replaced by the inverted one.

XYZ



$-X -Y -Z$

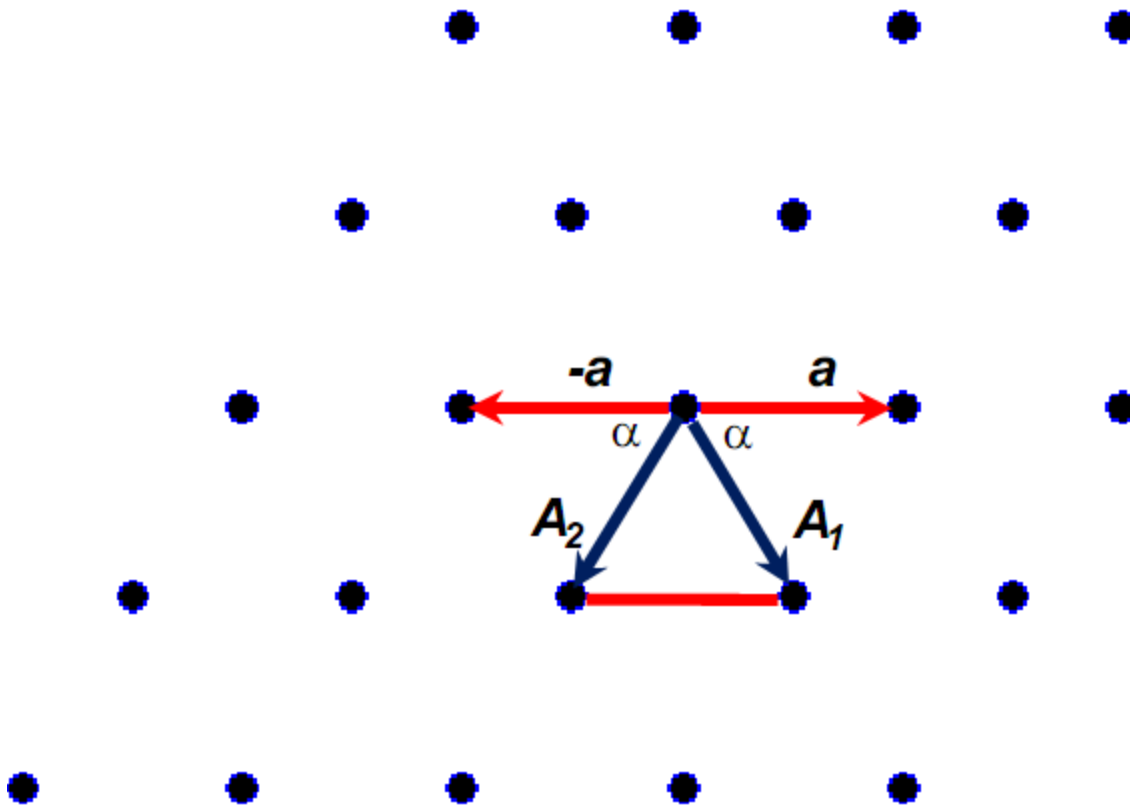


Designation of the symmetry axes and mirror

n	Designation of an axis	
2		
3		
4		
6		
m		

MAIN THEOREM of CRYSTALLOGRAPHY

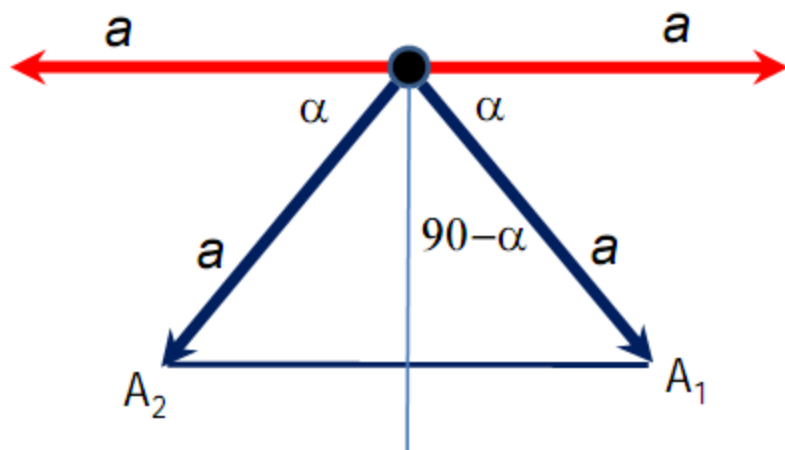
The only possible ROTATIONAL SYMMETRIES accepted by a crystal lattice are 1,2,3,4 and 6



We consider the lattice vector, a and suppose there is a symmetry axis of the order $n=360/\alpha$. The two lattice vectors A_1 and A_2 are obtained by rotation by the α of a and $-a$ in two opposite directions. If the rotation is the symmetry operation then A_1 , A_2 and $A_2 - A_1$ are also the lattice vectors. However according to the construction $A_2 - A_1$ is parallel to a . That means the following condition must be hold:

$$A_2 A_1 = N^* a$$

where N is integer number



According to the construction

$$A_1A_2 = 2 a \sin (90 - \alpha) = 2 a \cos \alpha,$$

Therefore

$$\cos \alpha = N / 2.$$

As $|\cos \alpha| \leq 1$ there are a few possibilities only

N	$\cos \alpha$	α , deg	Order of symmetry axis
-2	-1	180	2 
-1	-0.5	120	3 
0	0	90	4 
1	0.5	60	6 
2	1	0	∞

Элементы симметрии и точечные группы

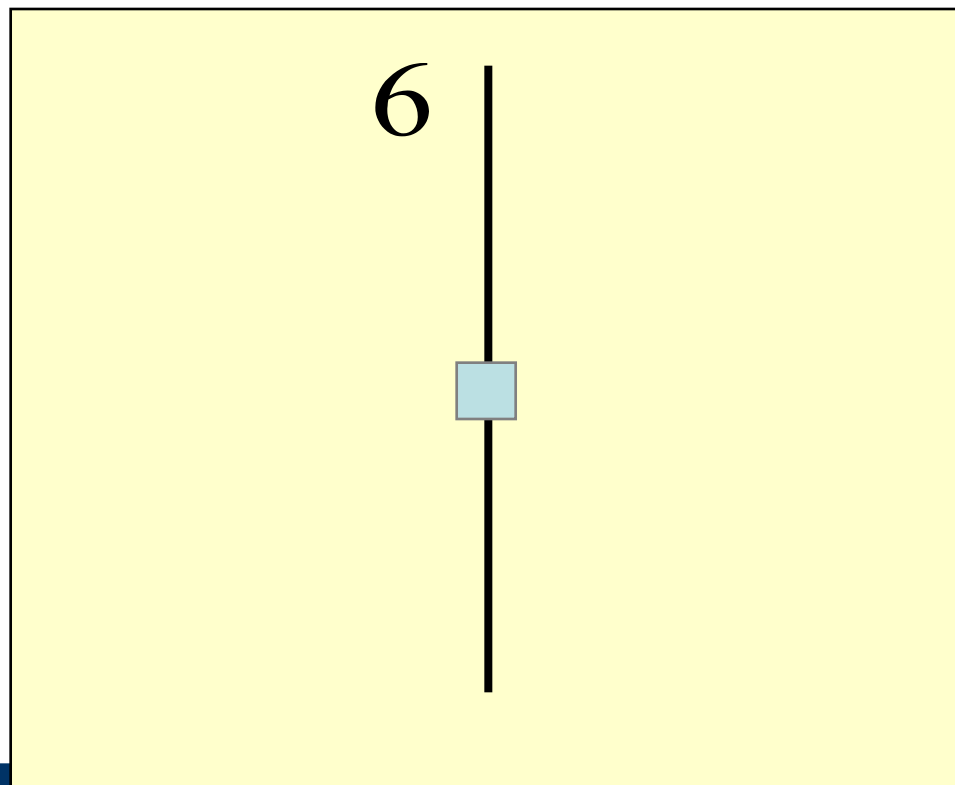
- Элементы симметрии 2D и их комбинации
- Новые элементы в 3D и их комбинации
- Элементы симметрии 3D связанные с трансляциями.
- Полезная классификация точечных групп
- Элементы симметрии первого и второго рода.

Симметрия в 2-D

- 6 операций симметрии:
- 1 2 3 4 6 m
- Повороты – **конгруэнтные** операции (образ и репродукция идентичны)
- Зеркальные отражения (а в 3D и инверсия) – **энантиоморфные** операции (образ и репродукция “opposite-handed”)
- Для полного описания точечной симметрии нужно перебрать **все возможные комбинации** элементов симметрии.

Пример

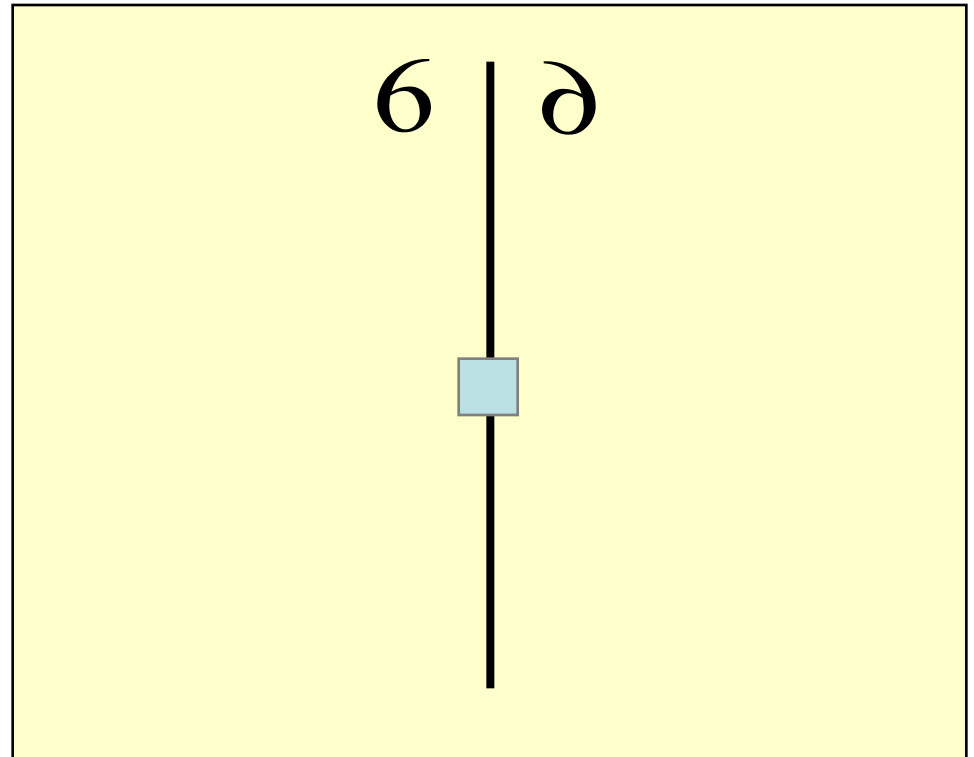
Комбинируем поворот (4) с зеркальным отражением



2-D

Комбинируем поворот (4) с зеркальным отражением

1. Отражение m



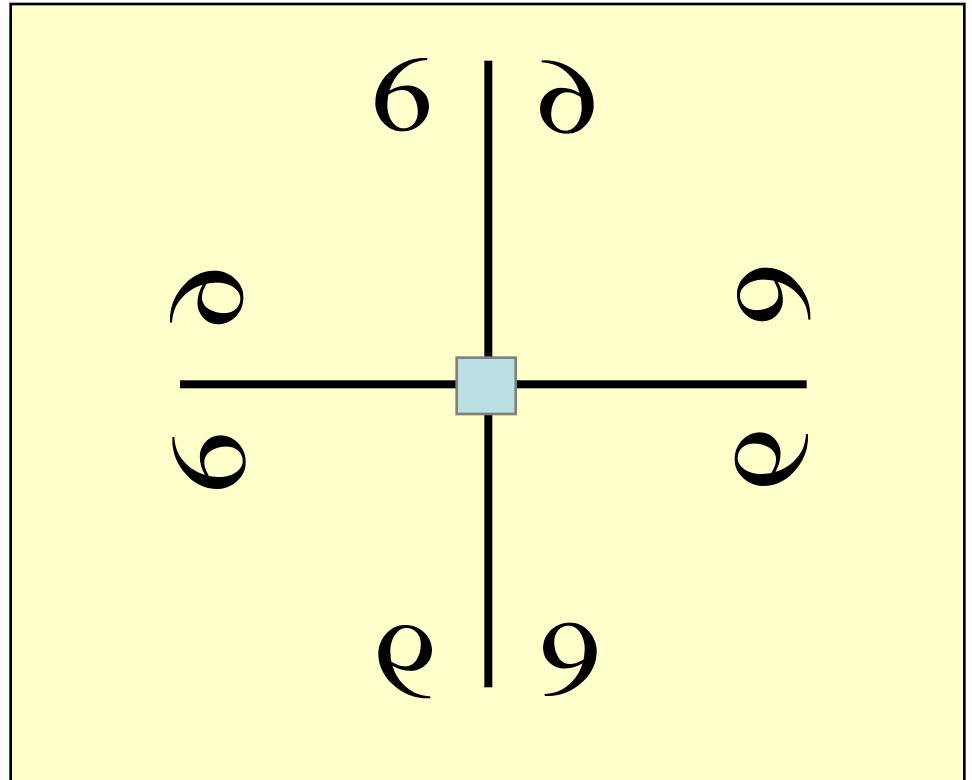
2-D

Комбинируем поворот (4) с зеркальным отражением

1. Отражение m

2. Поворот 4

{появилась еще одна
плоскость m }



2-D

Комбинируем поворот (4) с зеркальным отражением

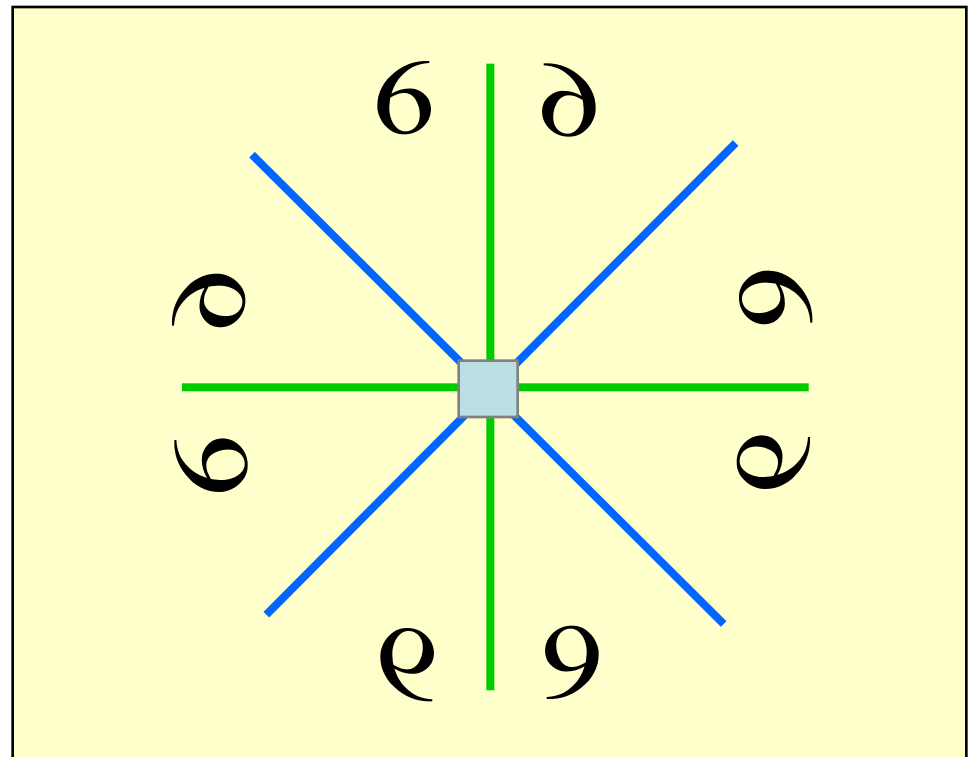
1. Отражение m

2. Поворот 4

{появилась еще одна
плоскость m }

Есть ли еще элементы
симметрии?

Группа **4mm**



2-D

6 элементов симметрии + 4 комбинации дают
10 возможных 2D точечных групп:

1 2 3 4 6 m 2mm 3m 4mm 6mm

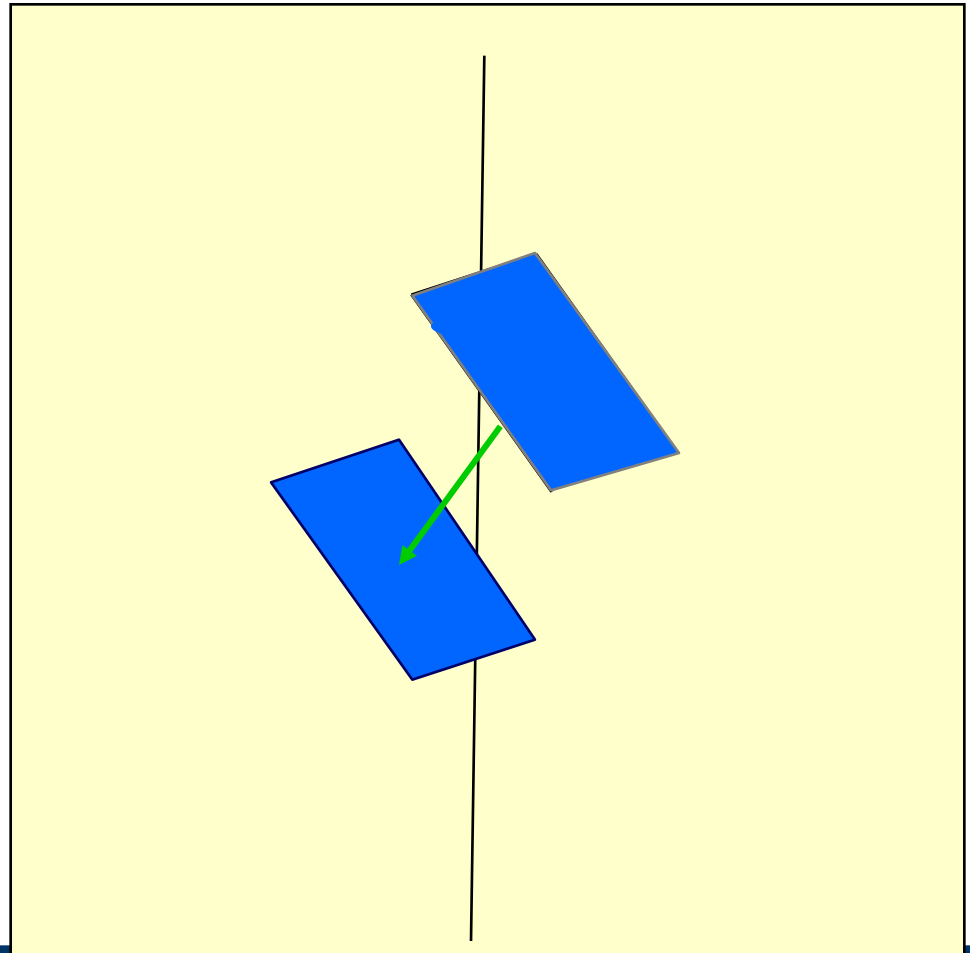
Все остальные комбинации или сводятся к
перечисленным или невозможны

3-D

Новые элементы связаны с инверсией i , комбинации поворот с инверсией *могут* давать новые элементы.

Несобственные повороты (повороты с инверсией)
а. поворот с инверсией($\bar{1}$)

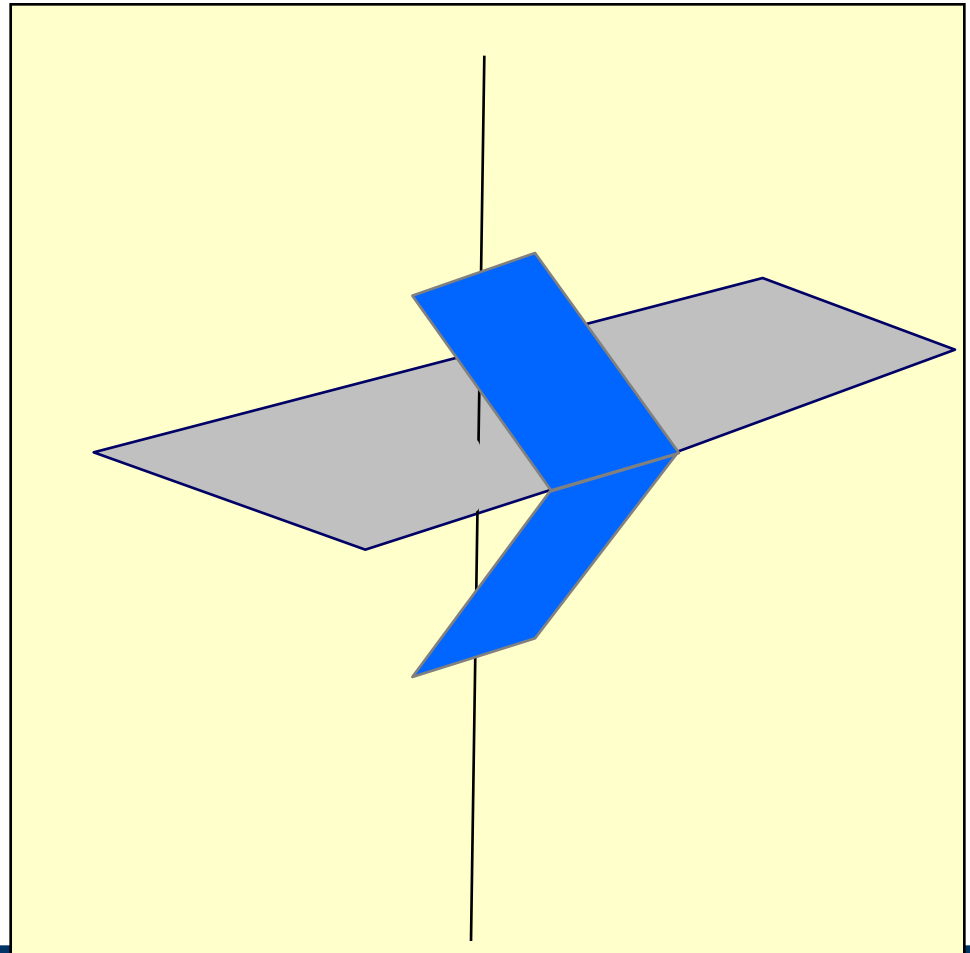
То же самое что $i, \bar{1}$ не является
новым элементом
симметрии



3-D

в. Поворот с инверсией ($\bar{2}$)

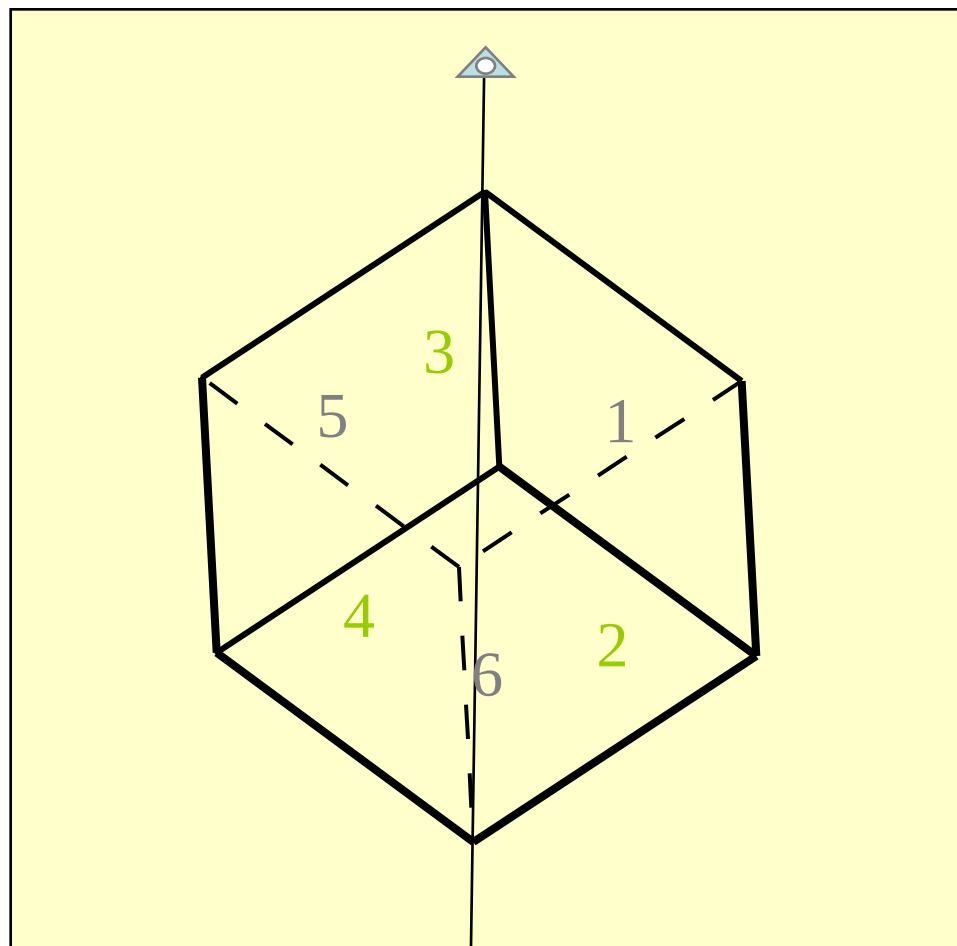
То же самое что m , это не новая операция симметрии



3-D

с. Поворот с инверсией ($\bar{3}$)

Это новый элемент
симметрии!



Какие элементы симметрии содержит ось $\bar{N}$?

$N=2k+1$: поворотная ось N + центр $\bar{1}$ ($\bar{3}$, $\bar{5}$, $\bar{7}$, ...)

$N=4k+2$: поворотная ось $N/2$ + перпендикулярная плоскость m ($\bar{6}=3/m$, и т.д.)

$N=4k$: ТОЛЬКО поворотная ось $N/2$;
плоскости m и центра $\bar{1}$ **НЕТ** ($\bar{4}$, $\bar{8}$ и т.д.)

Rotation	$2\pi/1$	$2\pi/2$	$2\pi/3$	$2\pi/4$	$2\pi/5$	$2\pi/6$
Rotation symbols	1	2	3	4	5	6
Roto-inversion symbols	$\bar{1}$	$(\bar{2} \equiv) m$	$\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{5}$	$\bar{6}$

Convention: All the rotations are expressed by the order n defined by the rotation angle $2\pi/n$. A rotation by $2\pi/3$ is also called a **rotation of order 3** or a **threefold rotation**, etc.

The **five-fold** rotations are also included in the table although this operation is **not compatible with translations**. It can exist for molecules, geometrical figures or any other non-periodic objects.

Roto-inversion	$\bar{1}$	$(\bar{2} \equiv) m$	$\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{5}$	$\bar{6}$
Does a roto-inversion generate an inversion centre ?	✓		✓		✓	
Same question for the reflection		✓				✓

3-D

10 операций симметрии в 3-D :

1 2 3 4 6 i m $\bar{3}$ $\bar{4}$ $\bar{6}$

- Несобственные повороты (повороты с инверсией) - **энантиоморфные** операции
- Для полного описания точечной симметрии нужно перебрать **все возможные комбинации** элементов симметрии.

3-D

Принципы комбинации элементов симметрии

а. Ось вращения параллельна плоскости отражения

То же самое как в 2-D

$$2 \parallel m = 2mm$$

$$3 \parallel m = 3m, \text{ также и } 4mm, 6mm$$

б. Ось вращения перпендикулярна плоскости отражения

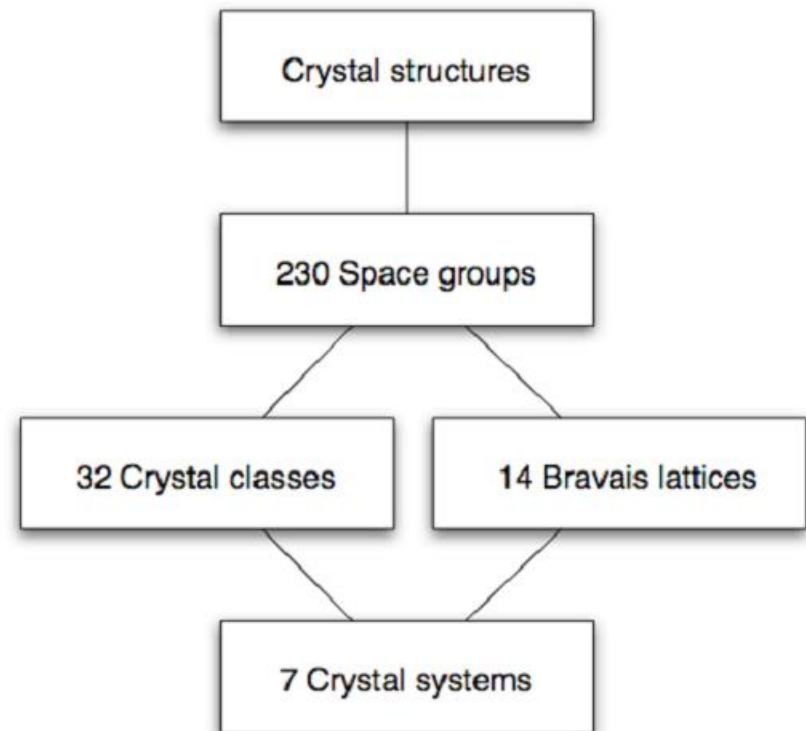
$$2 \perp m = 2/m$$

$$3 \perp m = 3/m, \text{ also } 4/m, 6/m$$

с. В некоторых случаях ось вращения лежит под углом 45 или 30. Остальные комбинации не реализуются в 3D.

3-D

Всего существуют **22** уникальных комбинации 3D элементов симметрии, вместе с **10** 2D комбинациями они образуют **32** точечных группы.



Система координат и набор трансляций определяют тип и решетку Браве.

Трансляции приводят к новым (открытым) элементам симметрии – плоскостям скользящего отражения и винтовым осям.

Helicoidal axes

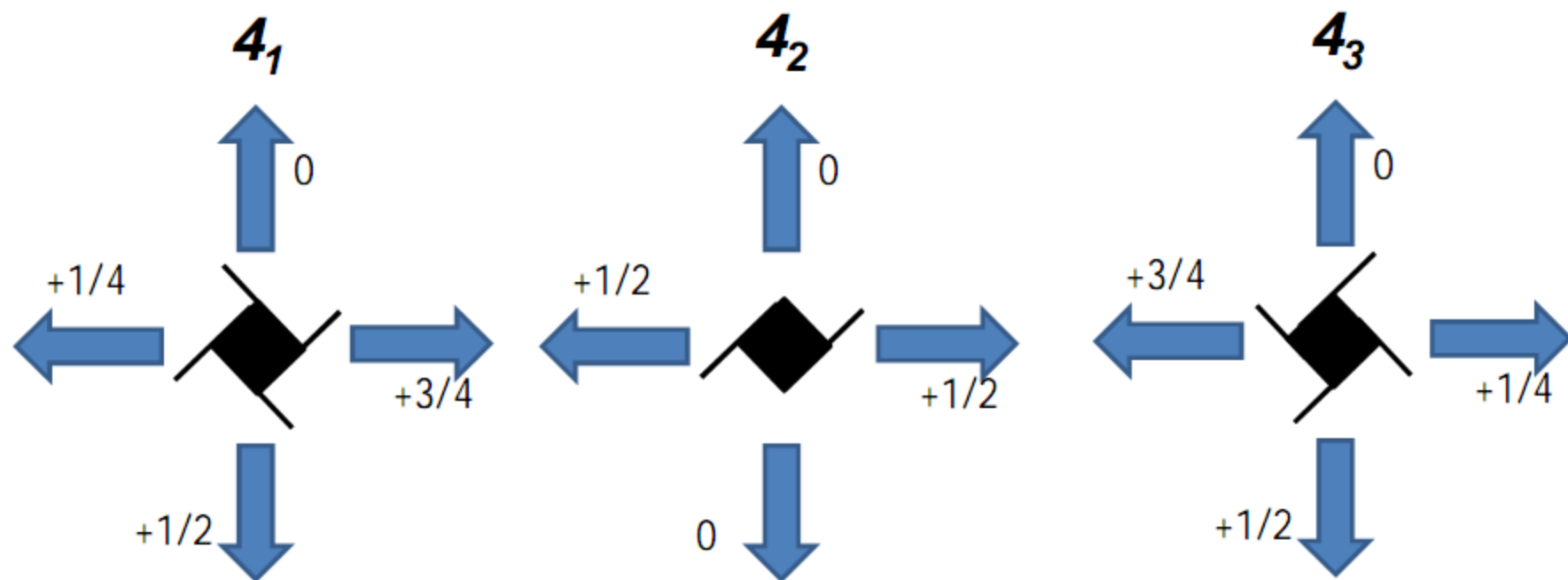
For each rotation axis, we can have a number of possibilities which is equal to the **order** of the rotations axis -1. For a threefold axis we can have two ($= 3-1$) types of translations namely a translation of $\frac{1}{3}$ and $\frac{2}{3}$ of the lattice periodicity along the helicoidal axis. This gives the following possible cases

Rotations	Translations	Symbols
2	$\frac{1}{2}$	2_1
3	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}$	$3_1, 3_2$
4	$\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$	$4_1, 4_2, 4_3$
6	$\frac{1}{6}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}, \frac{2}{3}, \frac{5}{6}$	$6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$

n_m (n denotes rotation angle and m denotes the displacement)

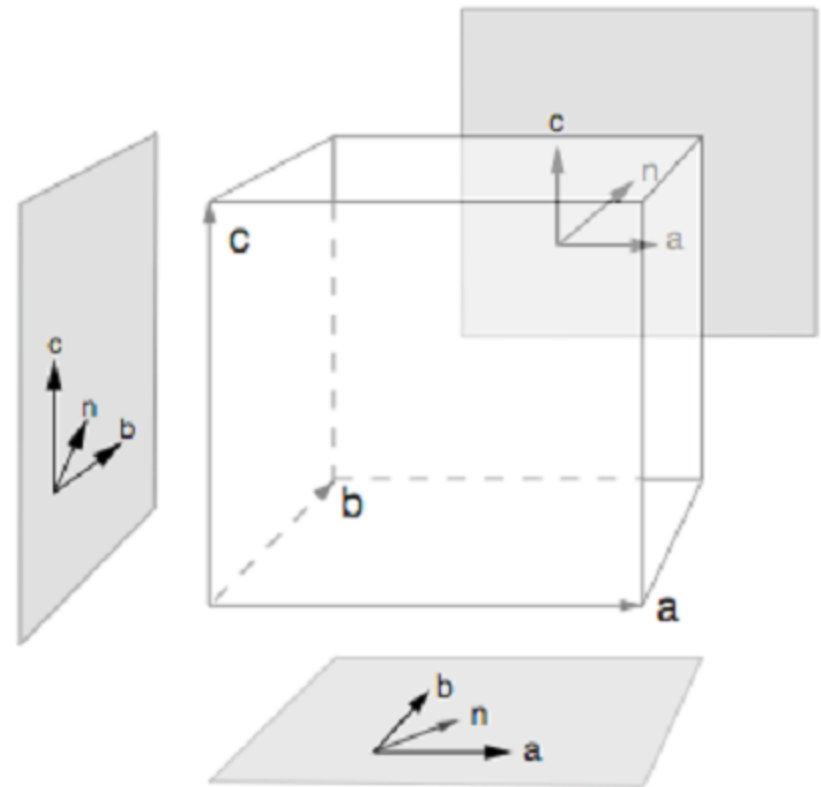
$$\alpha = 360 / n$$

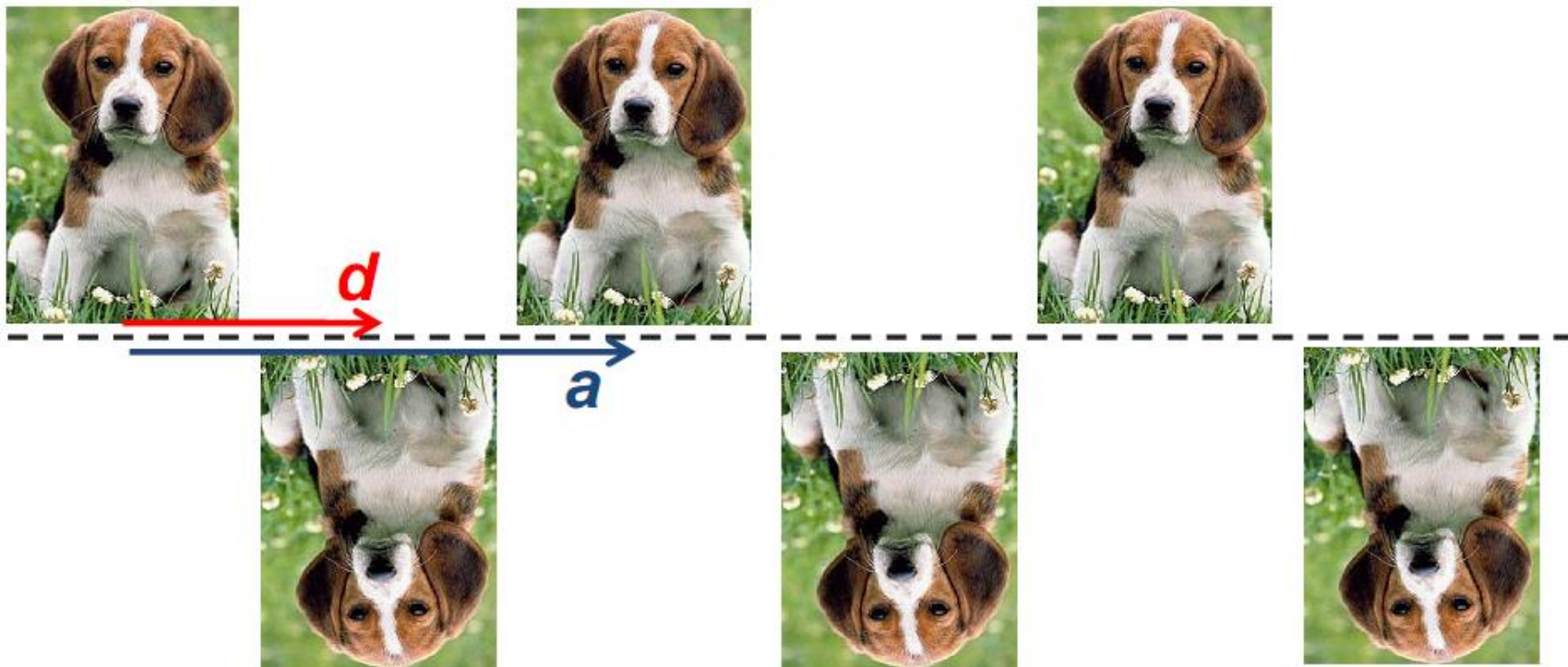
$d = a \cdot m / n$, where a is the lattice period along direction of the axis



Glide planes

Each glide plane is specified by two parameters, the **direction** of the normal to the glide plane and the **direction of the gliding component**. The direction of the gliding is given by a **letter** as indicated in the diagram whereas the **position of this letter in the symbol** gives the orientation of its normal.





Симметрия в 3-D

Полезная классификация точечных групп

Crystal System	No Center	Center
Triclinic	1	$\bar{1}$
Monoclinic	2, $\bar{2}$ (= m)	2/m
Orthorhombic	222, 2mm	2/m 2/m 2/m
Tetragonal	4, $\bar{4}$, 422, 4mm, $\bar{4}2m$	4/m, 4/m 2/m 2/m
Hexagonal	3, 32, 3m	$\bar{3}$, $\bar{3}$ 2/m
	6, $\bar{6}$, 622, 6mm, $\bar{6}2m$	6/m, 6/m 2/m 2/m
Isometric	23, 432, $\bar{4}3m$	2/m $\bar{3}$, 4/m $\bar{3}$ 2/m

Table 5.3 of Klein (2002) Manual of Mineral Science, John Wiley and Sons

Нецентросимметричность и киральность

- *IUPAC*: The geometric property of a rigid object (or spatial arrangement of point or atoms) of being non-superposable by pure rotation and translation on its image formed by inversion through a point; the symmetry group of such an object contains no symmetry operations of the second kind ($\bar{1}$, m , $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$). When the object is superposable by pure rotation and translation on its inverted image, the object is described as being achiral; the symmetry group of such an object contains symmetry operations of the second kind.
- *Barron*: True chirality is exhibited by systems that exist in two distinct enantiomorphic states that are interconverted by space inversion by not by time reversal combined with any proper spatial rotation.

Еще одна полезная классификация точечных групп (Н. Flack)

			222	422			
			32	622	23		
$\bar{1}$	2/m	mmm		432			
4/mmm	$\bar{3}m$						
6/mmm	(m $\bar{3}m$)		1	2	4	3	6
4/m	$\bar{3}$	6/m	4mm	3m	6mm		
(m $\bar{3}$)			m	mm2			
			$\bar{4}$	$\bar{4}2m$			
			$\bar{6}$	$\bar{6}m2$	$\bar{4}3m$		

32 geometric crystal classes

Еще одна полезная классификация точечных групп (Н. Flack)

$\bar{1}$ $2/m$ mmm
 $4/mmm$ $\bar{3}m$
 $6/mmm$ (m $\bar{3}m$)

$4/m$ $\bar{3}$ $6/m$
 $(m$ $\bar{3})$

222 422
 32 622 23
 432

1 2 4 3 6

$4mm$ $3m$ $6mm$
 m $mm2$

$\bar{4}$ $\bar{4}2m$
 $\bar{6}$ $\bar{6}m2$ $\bar{4}3m$

32 geometric crystal classes

Еще одна полезная классификация точечных групп (Н. Флак)

$\bar{1}$ $2/m$ mmm
 $4/mmm$ $\bar{3}m$
 $6/mmm$ (m $\bar{3}m$)

$4/m$ $\bar{3}$ $6/m$
 $(m$ $\bar{3})$

222 422
 32 622 23
 432

1 2 4 3 6

$4mm$ $3m$ $6mm$
 m $mm2$

$\bar{4}$ $\bar{4}2m$
 $\bar{6}$ $\bar{6}m2$ $\bar{4}3m$

32 geometric crystal classes

Еще одна полезная классификация точечных групп (Н. Flack)

$\bar{1}$ $2/m$ mmm
 $4/mmm$ $\bar{3}m$
 $6/mmm$ (m $\bar{3}m$)

$4/m$ $\bar{3}$ $6/m$
 $(m$ $\bar{3})$

222 422
 32 622 23
 432

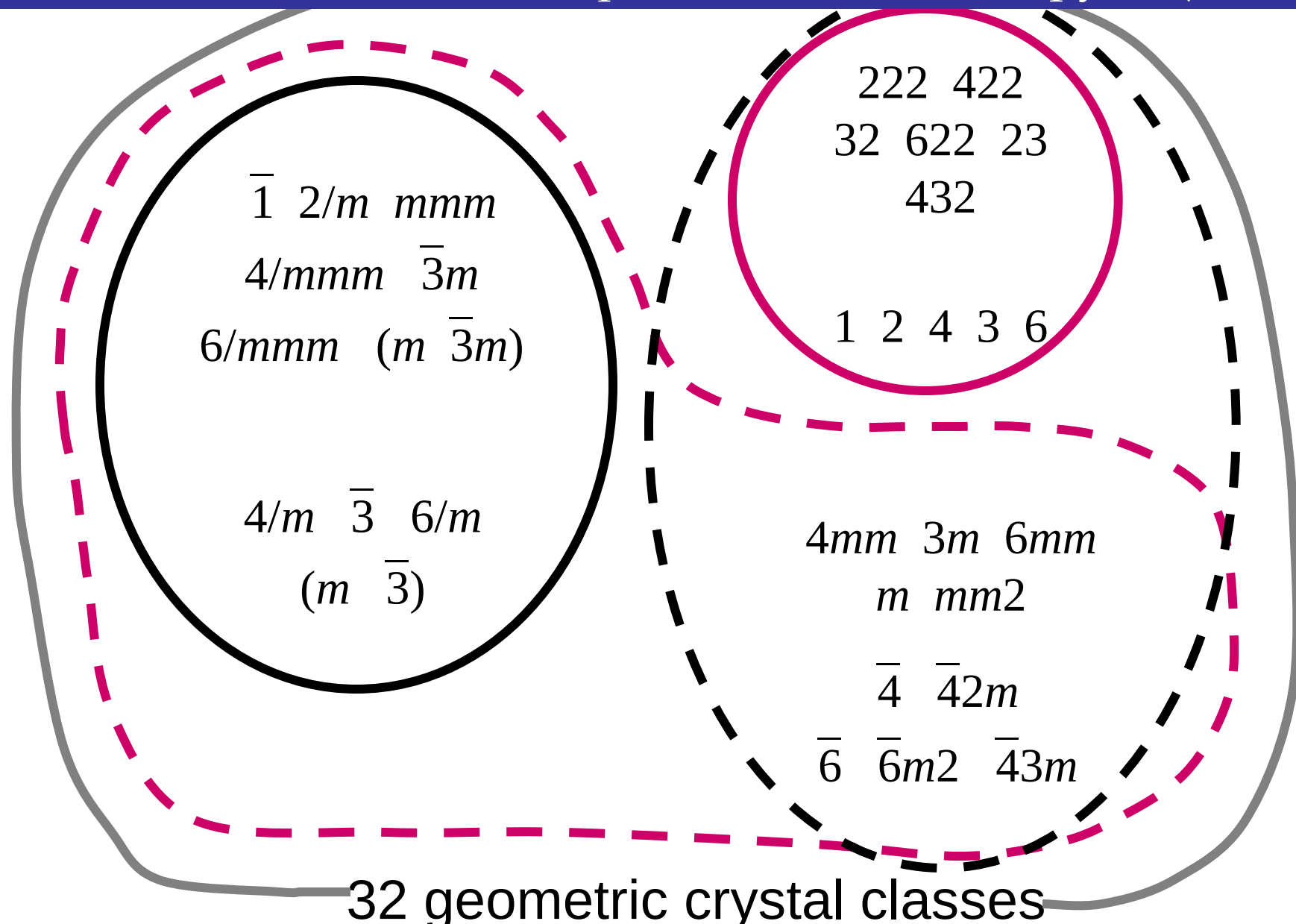
1 2 4 3 6

$4mm$ $3m$ $6mm$
 m $mm2$

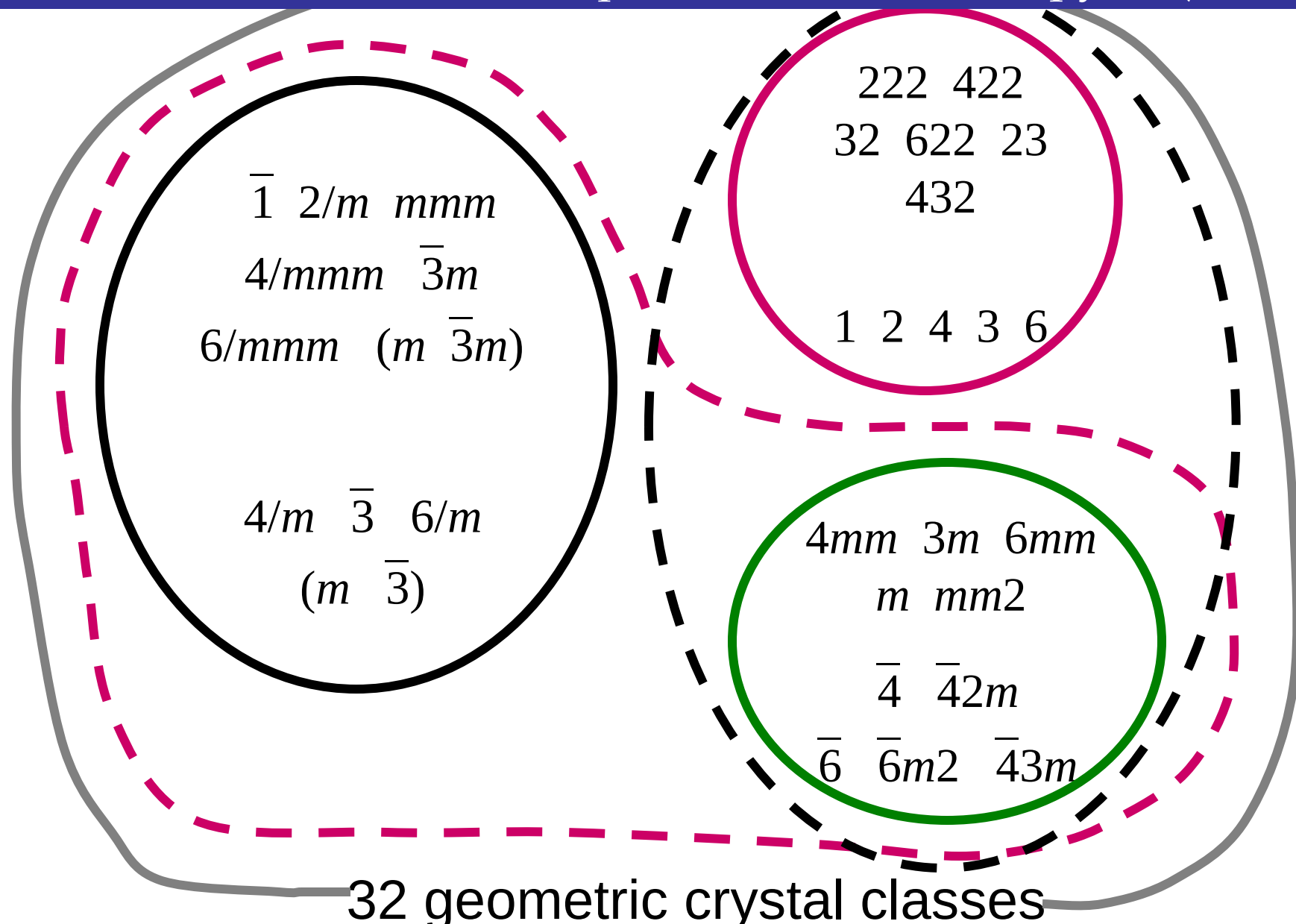
$\bar{4}$ $\bar{4}2m$
 $\bar{6}$ $\bar{6}m2$ $\bar{4}3m$

32 geometric crystal classes

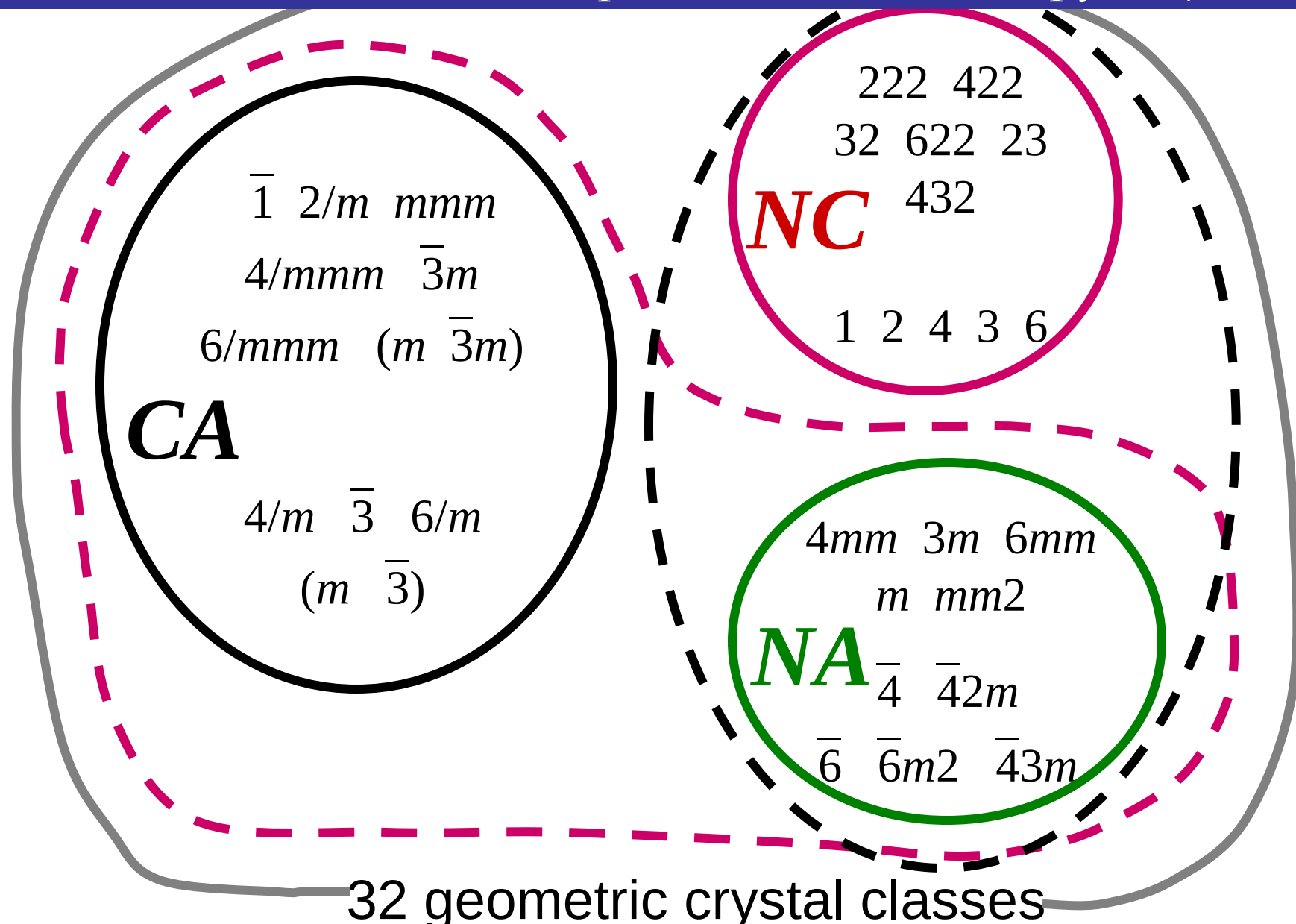
Еще одна полезная классификация точечных групп (Н. Flack)



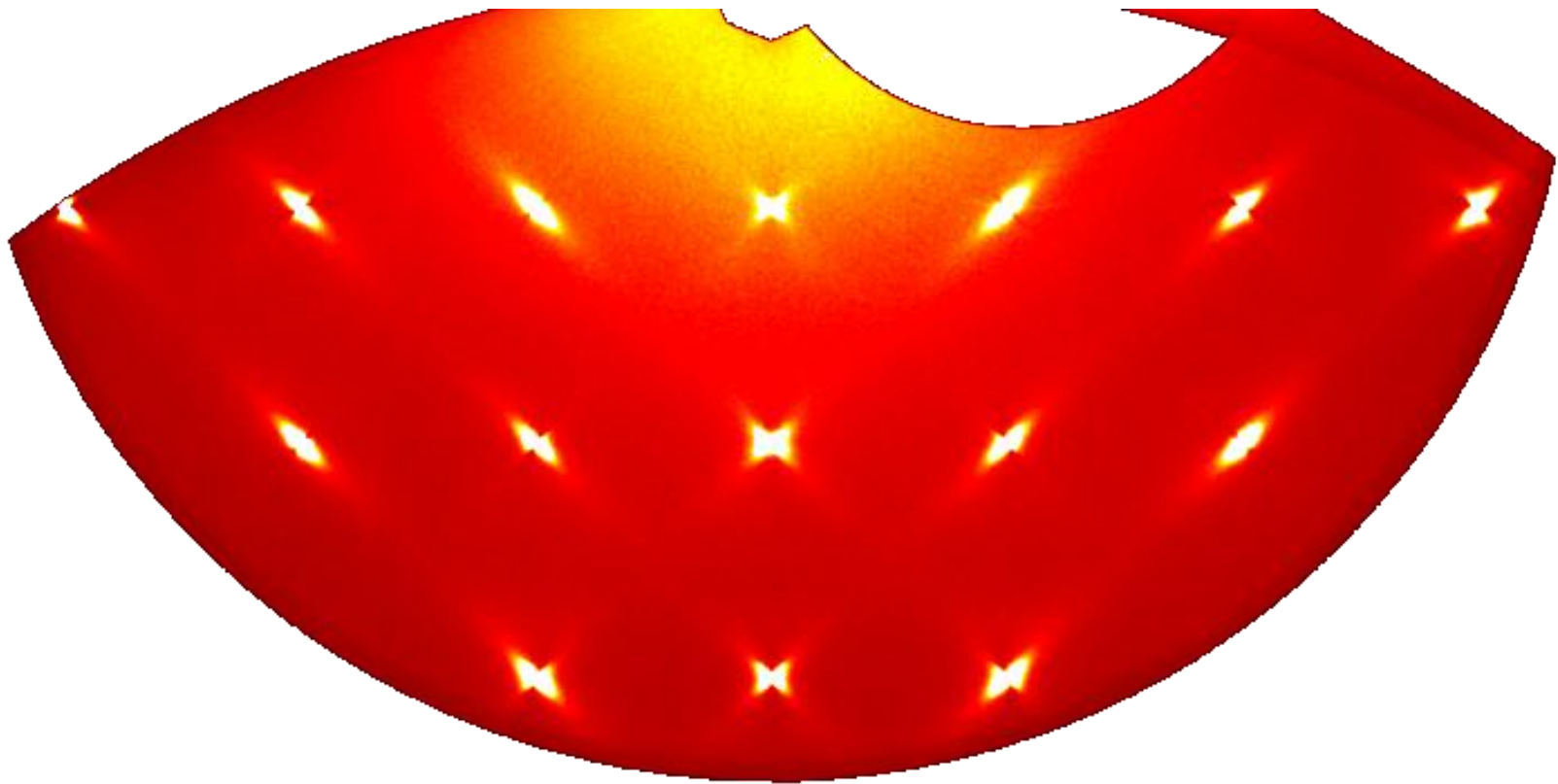
Еще одна полезная классификация точечных групп (Н. Flack)



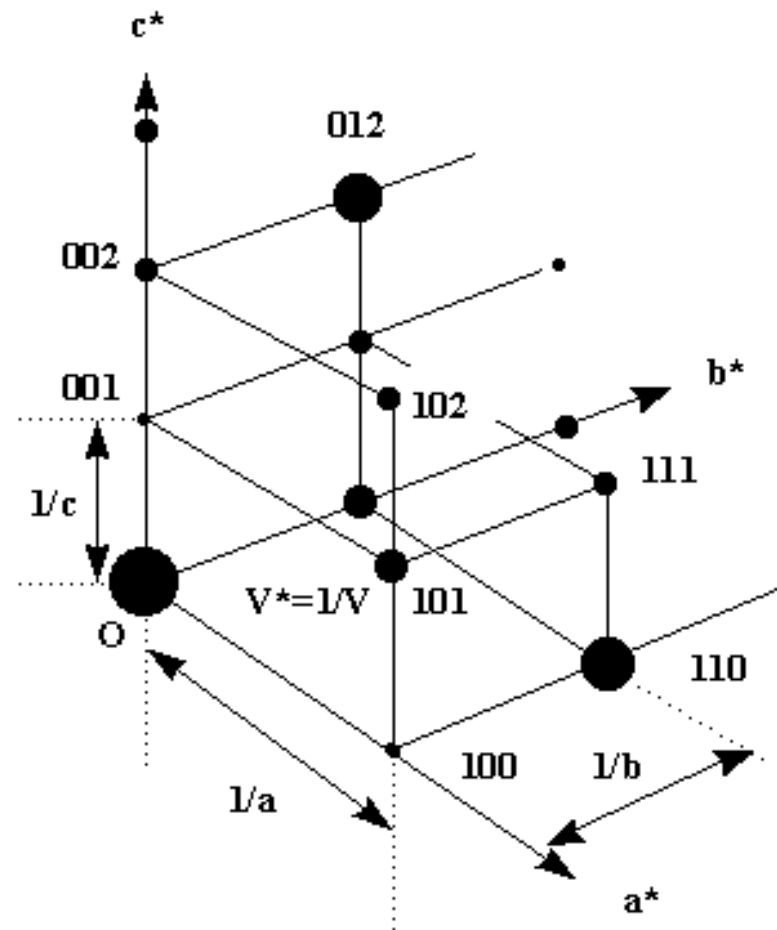
Еще одна полезная классификация точечных групп (Н. Flack)



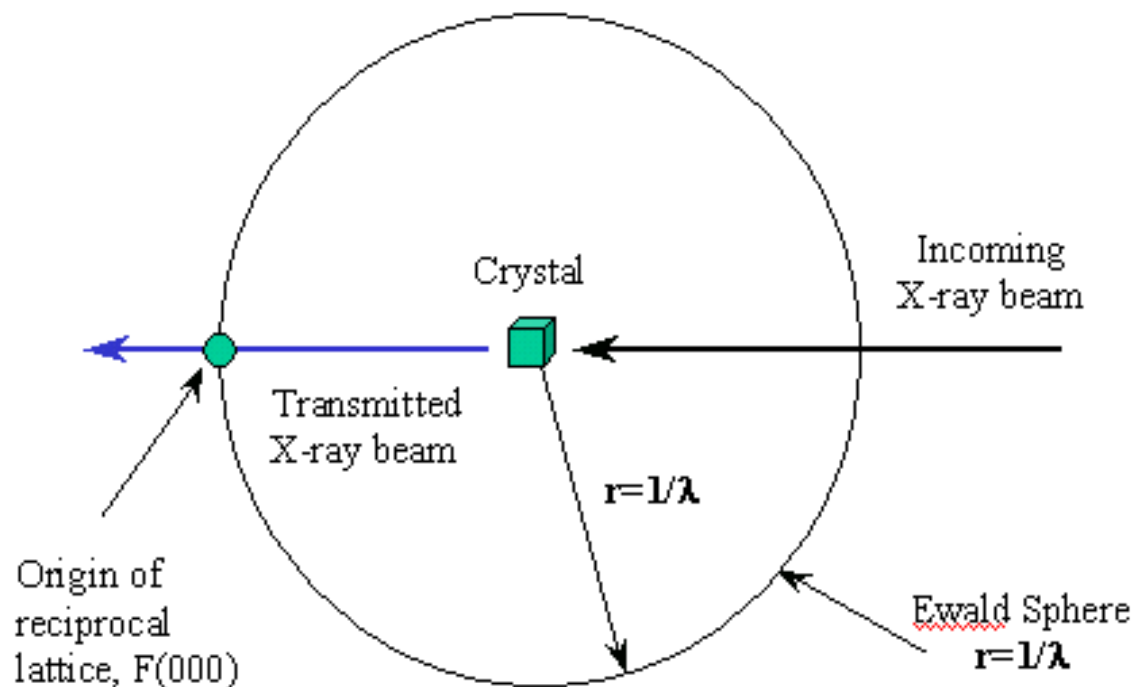
Симметрия в дифракции.



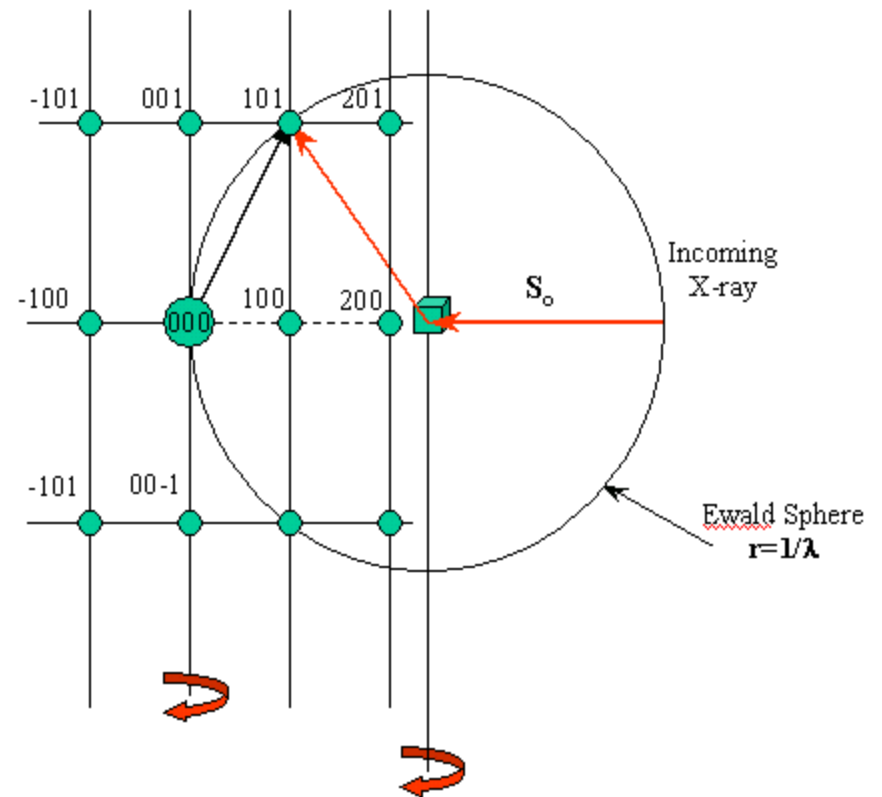
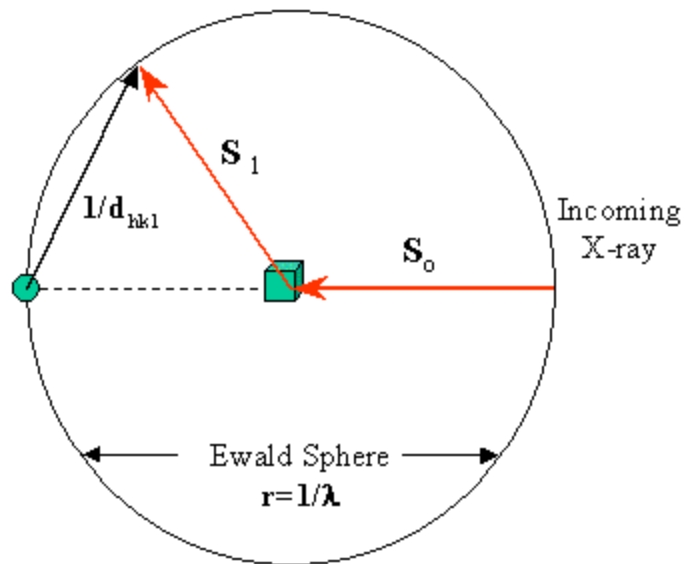
Обратная решетка



Сфера Эвальда



Дифракция



Следствия симметрии – систематические погасания

Centering Allowed peaks

I-centered → Peaks where $h+k+l$ is an even number

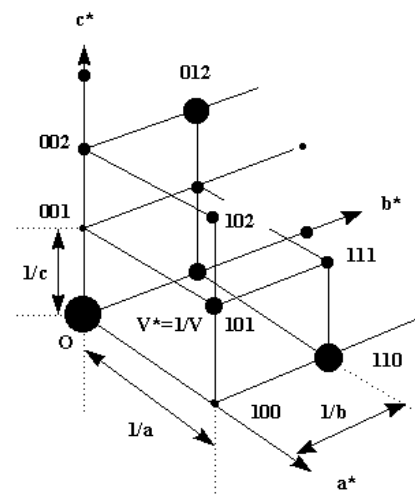
F-centered → Peaks where hkl are either all even #s or all odd #s

C-centered → Peaks where $h+k$ is an even number

B-centered → Peaks where $h+l$ is an even number

A-centered → Peaks where $k+l$ is an even number

R-centered → Peaks where $-h+k+l$ is a multiple of 3



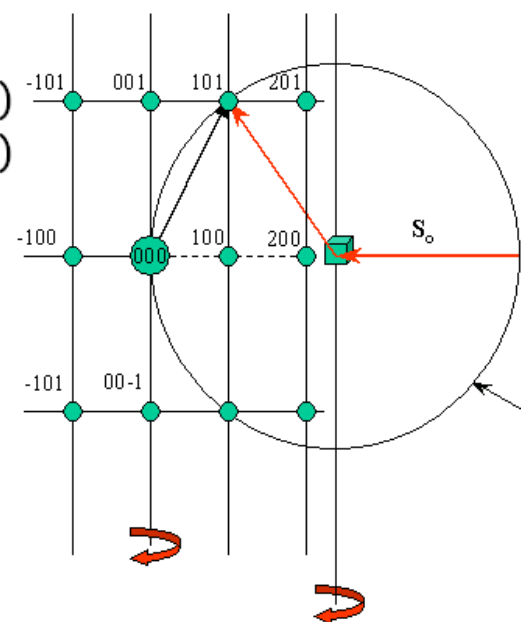
2_1 screw axis || to a → $h00$ peaks are only allowed when h is an even #

2_1 screw axis || to b → $0k0$ peaks are only allowed when k is an even #

2_1 screw axis || to c → $00l$ peaks are only allowed when l is an even #

3_1 screw axis || to c → $00l$ peaks are only allowed when $l = 3n$ ($n = \text{integer}$)

4_1 screw axis || to c → $00l$ peaks are only allowed when $l = 4n$ ($n = \text{integer}$)



a glide plane $\perp c$ → $hk0$ peaks are only allowed when h is an even #

b glide plane $\perp c$ → $hk0$ peaks are only allowed when k is an even #

n glide plane $\perp c$ → $hk0$ peaks are only allowed when $h+k$ is an even #

a glide plane $\perp b$ → $h0l$ peaks are only allowed when h is an even #

c glide plane $\perp b$ → $h0l$ peaks are only allowed when l is an even #

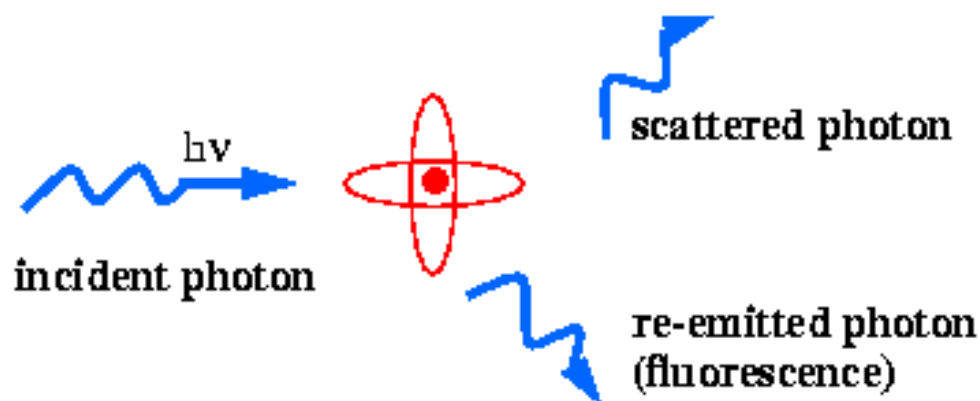
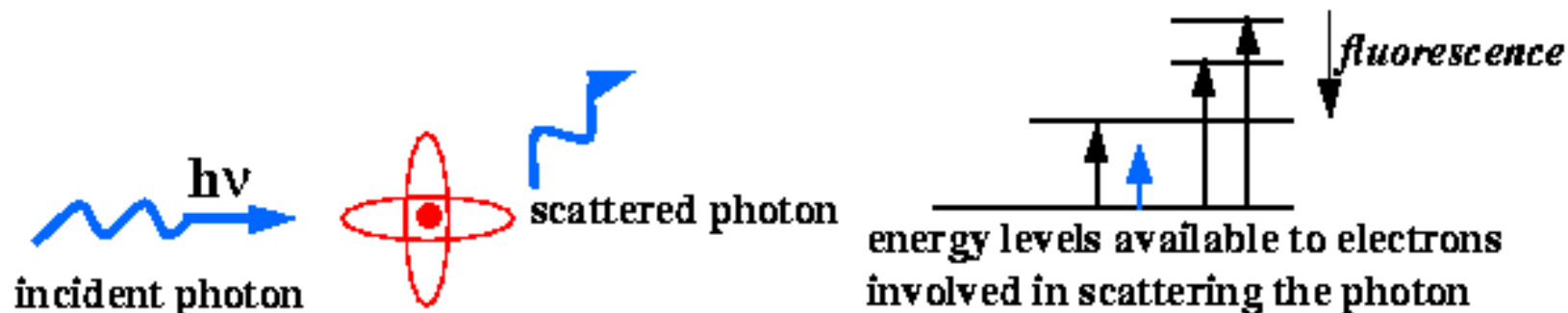
n glide plane $\perp b$ → $h0l$ peaks are only allowed when $h+l$ is an even #

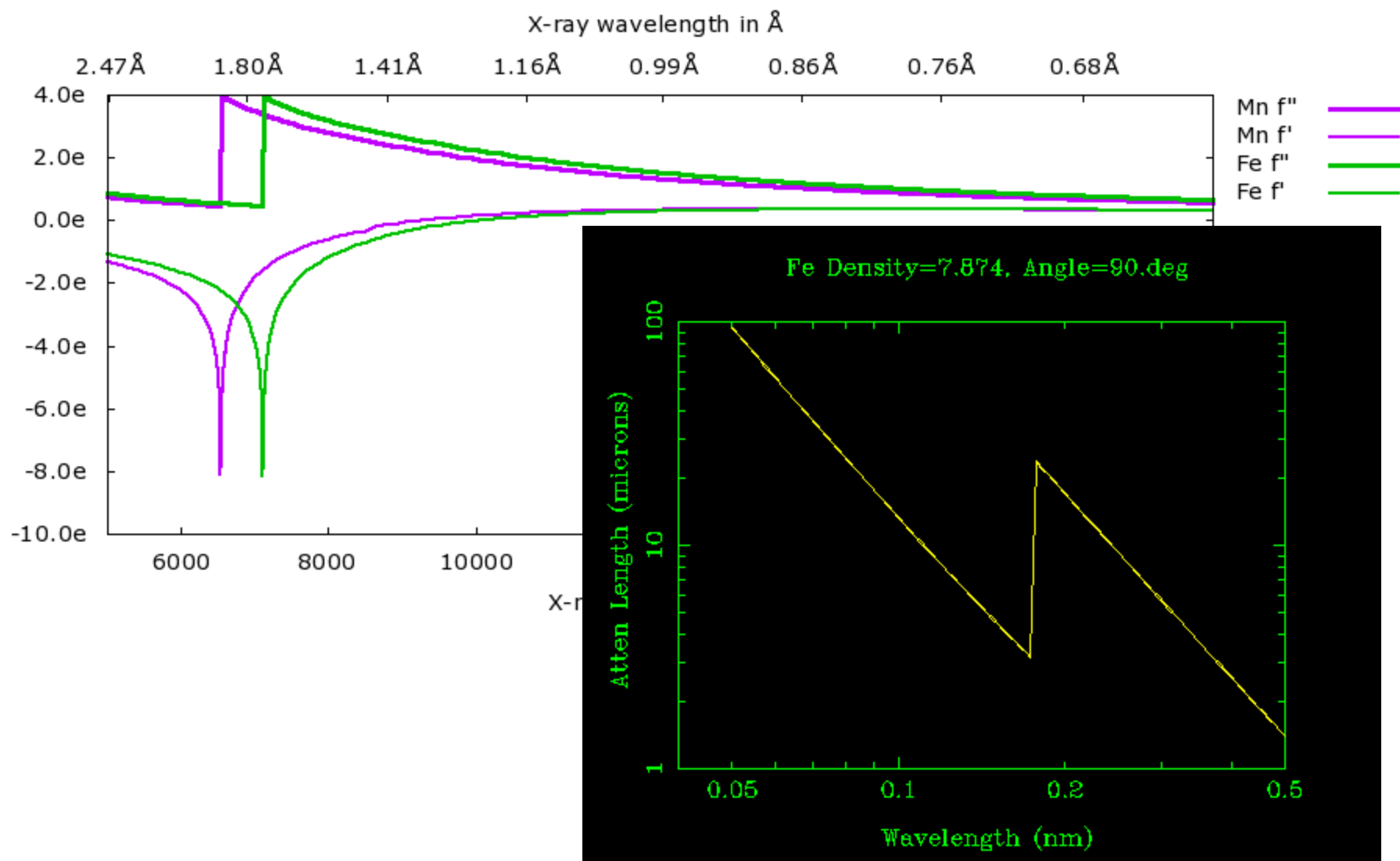
Следствия симметрии

- 122 правила погасания однозначно определяют 56 пр.групп.
- 63 набора погасаний соответствуют сразу нескольким группам.
- Дифракционная картина центросимметрична (закон Фриделя)
- 11 классов Лауэ - центросимметричные группы для описания дифракции:

$\bar{1}$, $2/m$, mmm , $\bar{3}$, $\bar{3}m$, $4/m$, $4/mmm$, $6/m$, $6/mmm$, m , $\bar{3}$, m , $\bar{3}m$

Резонансное рассеяние





http://henke.lbl.gov/optical_constants/

Дифракция на нецентросимметричных и киральных структурах

$$F(\mathbf{Q}) = \sum_j (f_j + if_j'') \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}_j) = \sum_j (f_j + if_j'') (\cos(\mathbf{Q}\mathbf{r}_j) + i \sin(\mathbf{Q}\mathbf{r}_j)) =$$

$$= \sum_j (f_j + if_j'') (A_j + iB_j) = \sum f_j A_j + i \sum f_j'' A_j + i \sum f_j B_j - \sum f_j'' B_j$$

$$F(\mathbf{Q}) = \sigma + i\sigma'' + i\xi - \xi''$$

$$F(-\mathbf{Q}) = \sigma + i\sigma'' - i\xi + \xi''$$

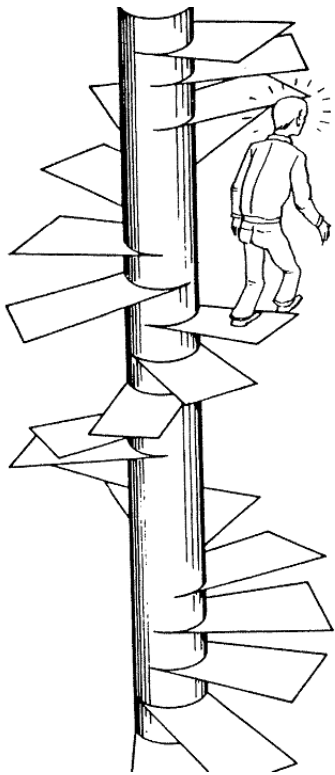
$$\Sigma = \frac{1}{2} \left(\|F(\mathbf{Q})\|^2 + \|F(-\mathbf{Q})\|^2 \right) = \sigma^2 + \sigma''^2 + \xi^2 + \xi''^2$$

$$D = \frac{1}{2} \left(\|F(\mathbf{Q})\|^2 - \|F(-\mathbf{Q})\|^2 \right) = 4(\sigma''\xi - \sigma\xi'')$$

Flack (1983) *parameter*. The parameter x in the structure-amplitude equation

$$G^2(h, k, l, x) = (1 - x)|F(h, k, l)|^2 + x|F(\bar{h}, \bar{k}, \bar{l})|^2$$

(Flack, 1983).



Заключение – кодовые слова

- Изомерии и двойные изомерии.
- Центр инверсии, его отсутствие, киральность.
- Построение Эвальда, обратная решетка
- Закон Фриделя, его нарушение, параметр Флака

Спасибо

- Семену Горфману (Ferroelectrics and Crystallography group, University of Warwick), за учебные материалы по кристаллографии
- Ярославу Филинчуку (SNBL) и Алексею Босаку (ESRF) за полезные дискуссии

