



**Гуржий В.В., Кривовичев С.В.**

**Введение в  
КРИСТАЛЛОХИМИЮ и  
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ  
АНАЛИЗ**

**Лекция 3**

# Интернациональные таблицы по кристаллографии

[www.iucr.org](http://www.iucr.org)

$Pmna$

No. 53

$D_{2h}^7$

символ Шенфлиса

$P 2/m 2/n 2_1/a$

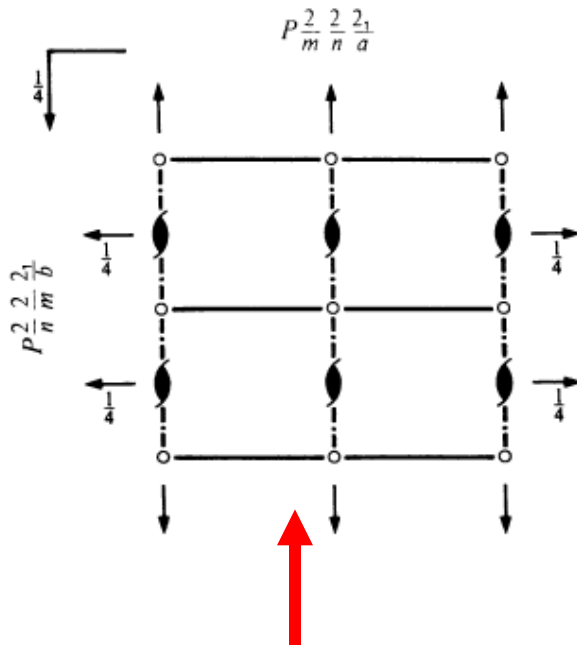
$mmm$

ТГС

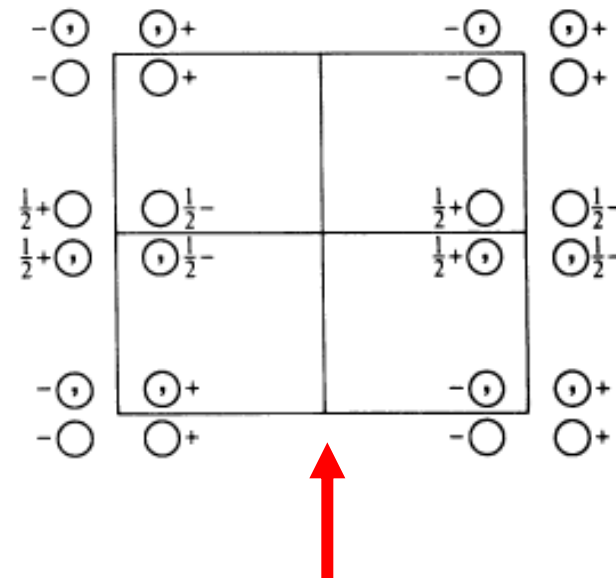
СИНГОНИЯ

Orthorhombic

Patterson symmetry  $Pmmm$



проекция пр. гр.



размножение точек  
общей ПСТ

# Символы Шенфлиса

$C_n$  — группы с единственным особым направлением, представленным поворотной осью симметрии

$C_{ni}$  — группы с единственной инверсионной осью симметрии.

$C_v$  (от нем. vertical — вертикальный) — для плоскостей, расположенных вдоль единственной или главной оси симметрии, которая всегда выбирается вертикальной.

$C_h$  (от нем. horisontal — горизонтальный) — для плоскости, перпендикулярной к главной оси симметрии.

$S$  (от нем. spiegel — зеркало) — для плоскости неопределенной ориентации, то есть не фиксированной ввиду отсутствия в группе иных элементов симметрии

# Символы Шенфлиса

$O, T$  — группы симметрии с несколькими осями высшего порядка — группы кубической сингонии — обозначаются буквой  $O$  в случае, если они содержат полный набор осей симметрии, или буквой  $T$  — если в группе отсутствуют диагональные оси симметрии.

$D_n$  — является группой  $C_n$  с добавочной осью симметрии второго порядка, перпендикулярной исходной оси.

$D_{nh}$  также имеет горизонтальную плоскость симметрии.

$D_{nv}$  также имеет вертикальную плоскость симметрии.

$n$  может равняться 1,2,3,4,6.

---

# Теорема Бибербаха

**Пространственная группа** — дискретная группа движений  $n$ -мерного евклидова пространства, имеющая ограниченную область

Две кристаллографические группы эквивалентны тогда и только тогда, когда они изоморфны как абстрактные группы

Если часть членов группы  $G$  образует относительно той же операции группу  $H$ , то такое подмножество  $H$  называется *подгруппой* данной группы

---

# Теорема Бибербаха

## Maximal non-isomorphic subgroups

<b>I</b>	[2] $Pmn2_1$ (31)	1; 2; 7; 8
	[2] $P2na$ ( $Pnc2$ , 30)	1; 4; 6; 7
	[2] $Pm2a$ ( $Pma2$ , 28)	1; 3; 6; 8
	[2] $P222_1$ (17)	1; 2; 3; 4
	[2] $P112_1/a$ ( $P2_1/c$ , 14)	1; 2; 5; 6
	[2] $P12/n1$ ( $P2/c$ , 13)	1; 3; 5; 7
	[2] $P2/m11$ ( $P2/m$ , 10)	1; 4; 5; 8

**IIa** none

**IIb** [2]  $Pbna$  ( $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}$ ) ( $Pbcn$ , 60); [2]  $Pmnn$  ( $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}$ ) ( $Pnnm$ , 58); [2]  $Pbnn$  ( $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}$ ) ( $Pnna$ , 52)

## Maximal isomorphic subgroups of lowest index

**IIc** [2]  $Pmna$  ( $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}$ ) (53); [3]  $Pmna$  ( $\mathbf{a}' = 3\mathbf{a}$ ) (53); [3]  $Pmna$  ( $\mathbf{c}' = 3\mathbf{c}$ ) (53)

## Minimal non-isomorphic supergroups

**I** none

**II** [2]  $Cmce$  (64); [2]  $Bmmm$  ( $Cmmm$ , 65); [2]  $Amaa$  ( $Cccm$ , 66); [2]  $Imma$  (74); [2]  $Pmaa$  ( $\mathbf{c}' = \frac{1}{2}\mathbf{c}$ ) ( $Pccm$ , 49); [2]  $Pmcm$  ( $\mathbf{a}' = \frac{1}{2}\mathbf{a}$ ) ( $Pmma$ , 51)

---

# Симметрия кристаллических структур

Кристаллическая структура соединения представляет собой мультирешетку, составленную из элементарных ПСТ

Практически все пространственные группы являются подгруппами более высокосимметричных групп и содержат в себе несколько возможных подгрупп – менее симметричных пространственных групп

---

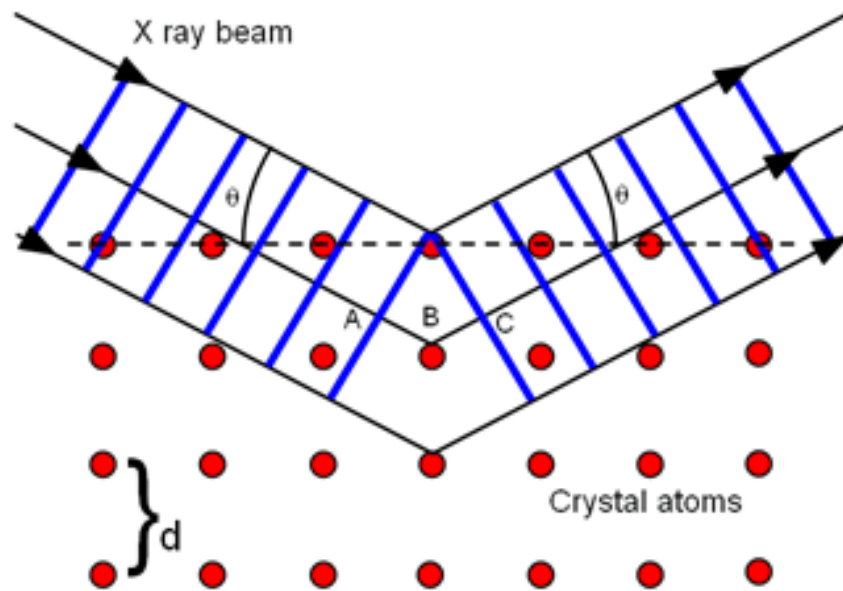
# Симметрия кристаллических структур

N	Номер ИТ	Символ Г-М
1	<u>10</u>	$P2/m$
2	<u>13</u>	$P2/c$
3	<u>14</u>	$P2_1/c$
4	<u>17</u>	$P222_1$
5	<u>28</u>	$Pma2$
6	<u>30</u>	$Pnc2$
7	<u>31</u>	$Pmn2_1$
8	<u>52</u>	$Pnna$
9	<u>58</u>	$Pnnm$
10	<u>60</u>	$Pbca$



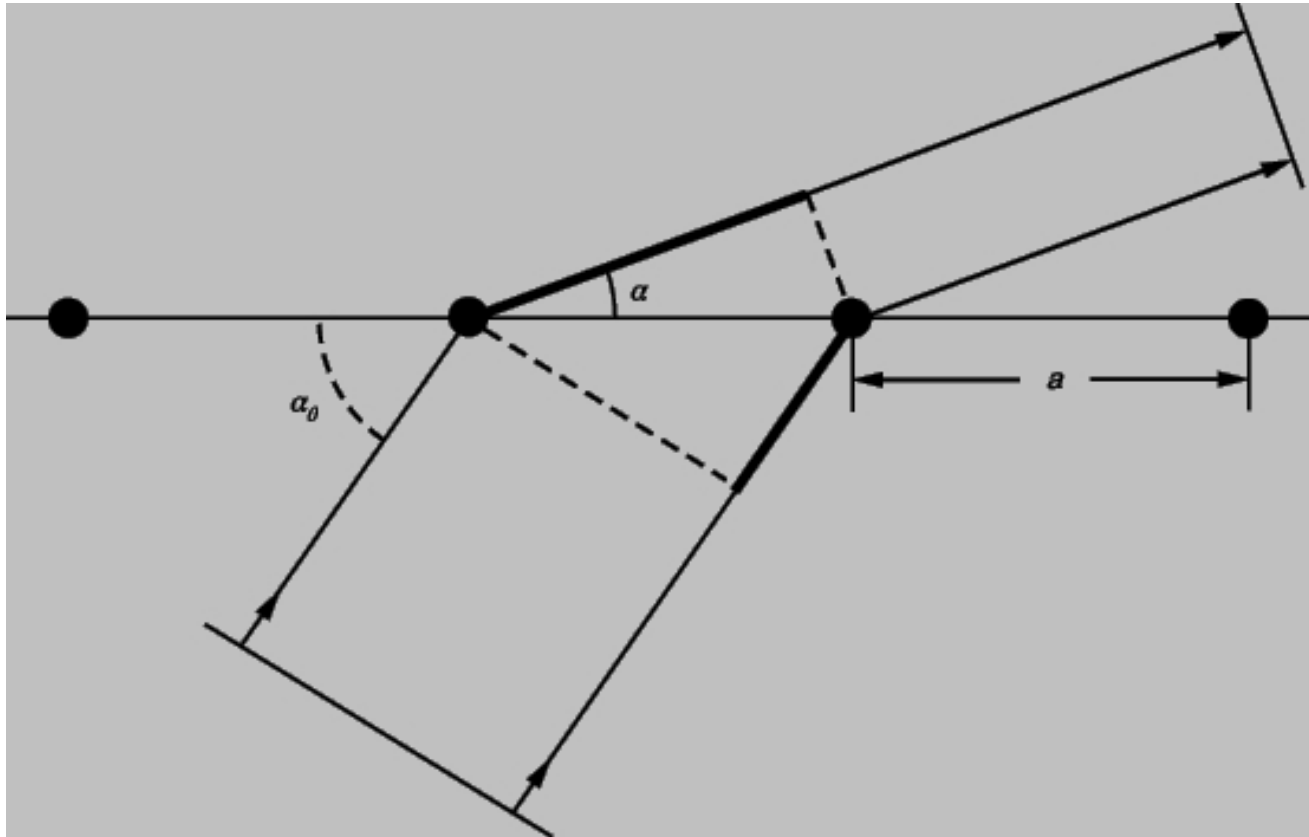
# Дифракция рентгеновских лучей

Кристалл – совокупность атомных плоскостей  $hkl$ , на которых дифрагируют рентгеновские лучи



*Усиление отраженных лучей происходит, когда разность хода волн, рассеянных соседними атомами, равна целому кратному длины волны*

# Условие Лауэ



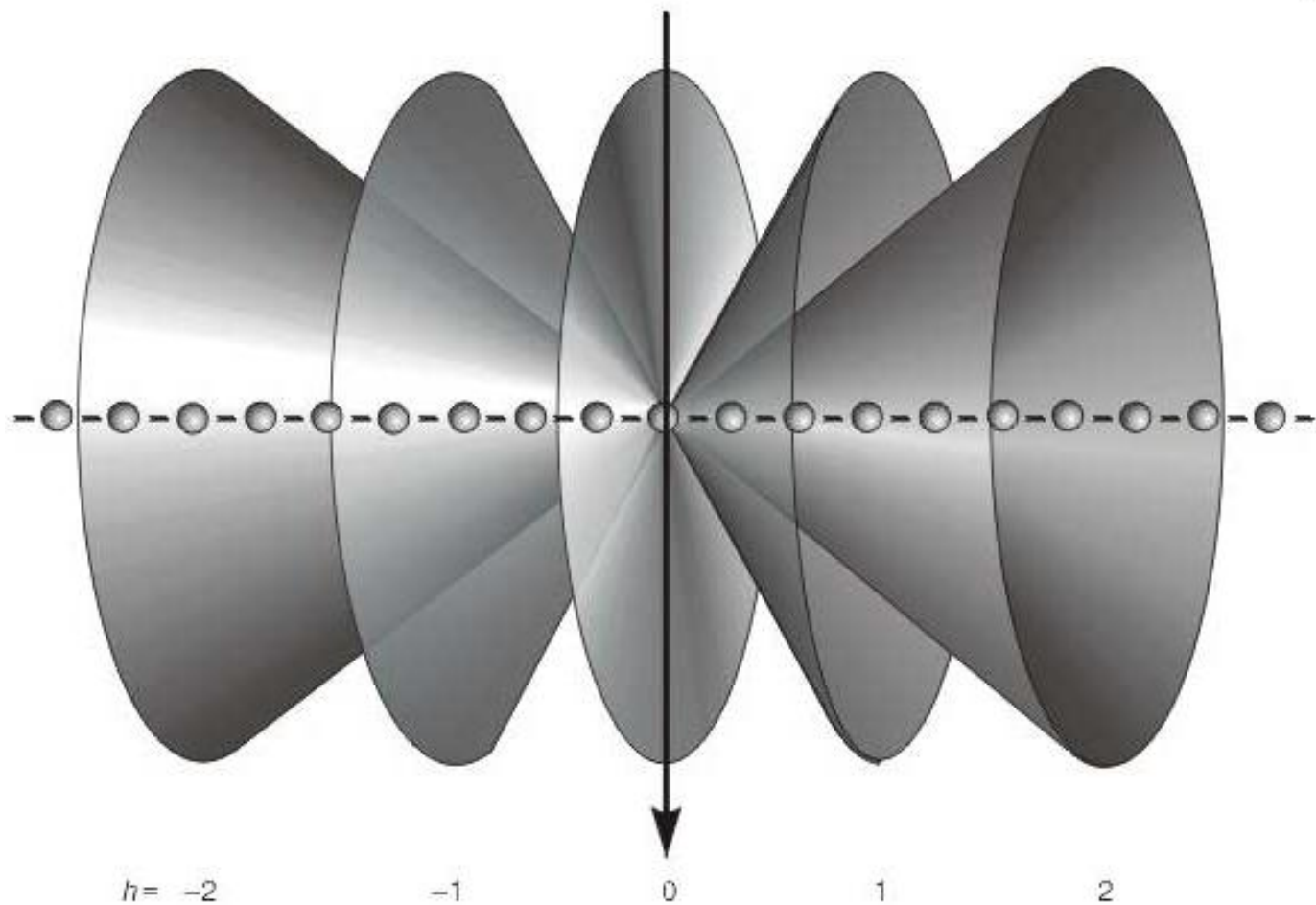
$$a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = h\lambda$$

$$b(\cos\beta - \cos\beta_0) = k\lambda$$

$$c(\cos\gamma - \cos\gamma_0) = l\lambda$$

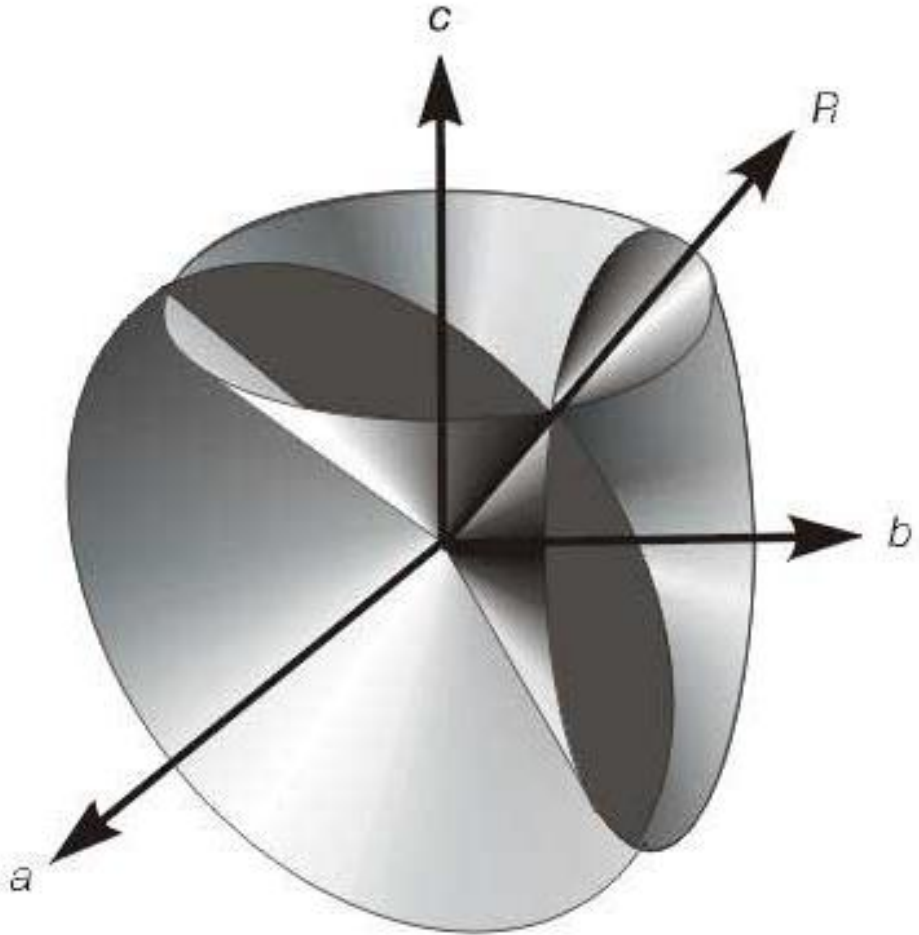
уравнение конуса , осью которого является атомный ряд

# Условие Лауэ

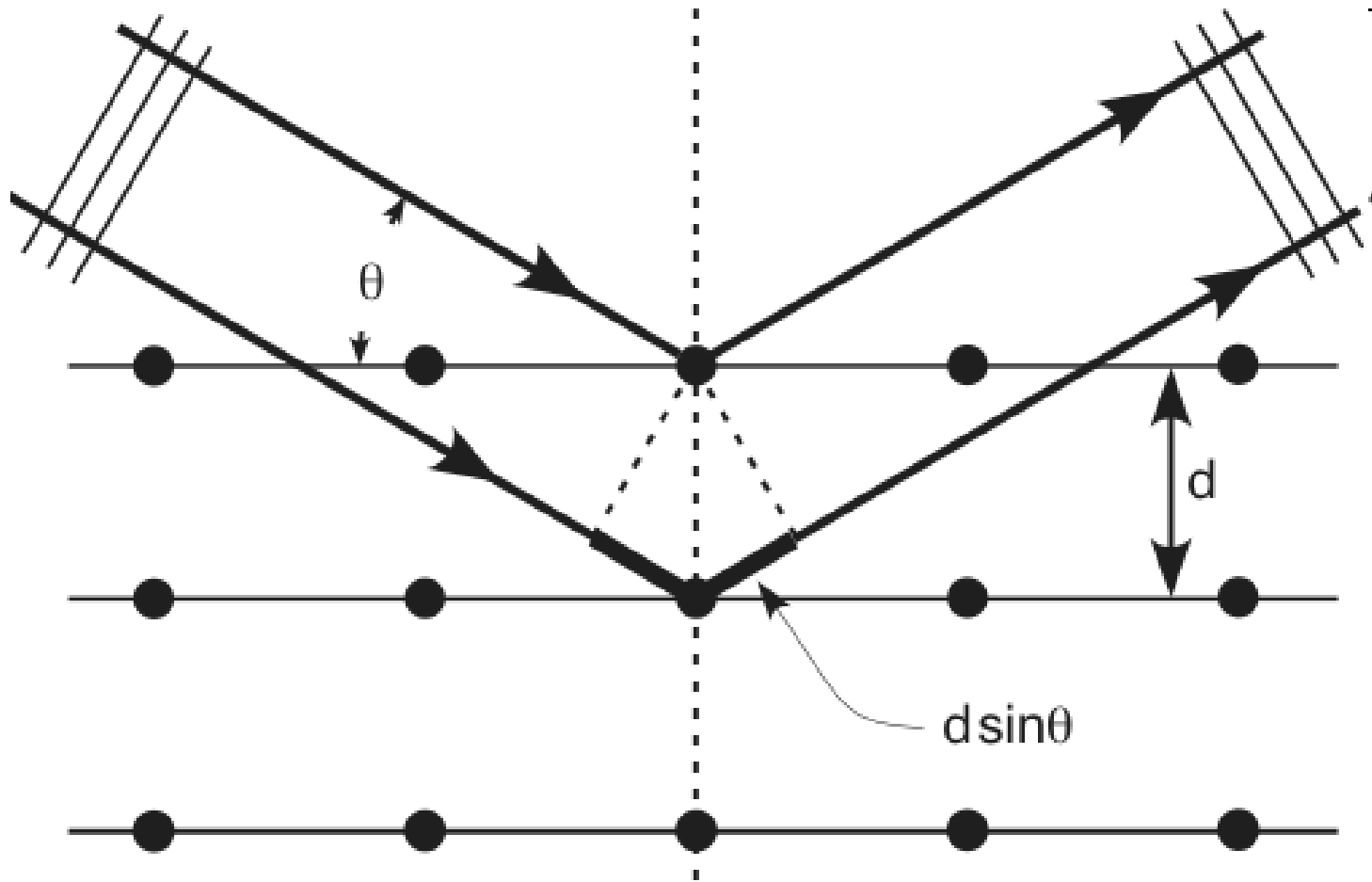


# Условие Лауэ

одновременное выполнение уравнений предполагает, что комбинации из трех конусов пересекутся по одной линии, вдоль которой пойдет дифрагированный луч



# Уравнение Брегга-Вульфа



# Уравнение Брегга-Вульфа

- Уравнение Брэгга-Вульфа (условие дифракции):  $n\lambda=2d\sin\theta$
- $\theta$  - угол отражения (измеряется экспериментально)
- $d$  - межплоскостное расстояние (основной источник информации о веществе)
- $\lambda$  – длина волны (известно, зависит от анода)
- $n$  – порядок отражения (сколько длин волн, укладывается в разность хода лучей, «отраженных» соседними плоскостями)
- пример: плоская сетка 100 (hkl) –  $n = 2$ , тогда символ рентгеновского отражения будет 200 (hkl),  $n = 3$  – 300 (hkl).

# Обратная решетка

Скалярные произведения векторов:  $\left(\vec{r} \vec{H}\right) = r \cdot H \cos \varphi$

В ортогональной системе координат:

$$\left(\vec{r} \vec{H}\right) = r_x H_x + r_y H_y + r_z H_z$$

Вводится дополнительная "обратная" система координат:

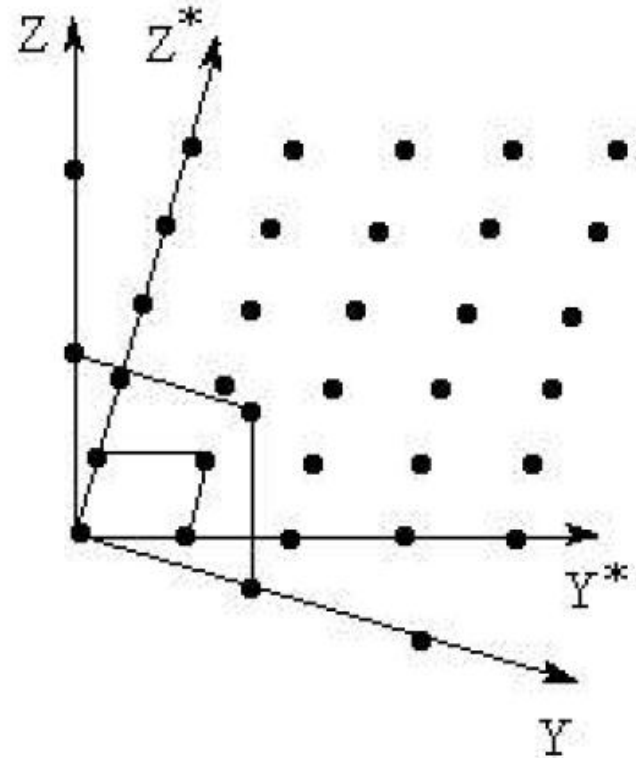
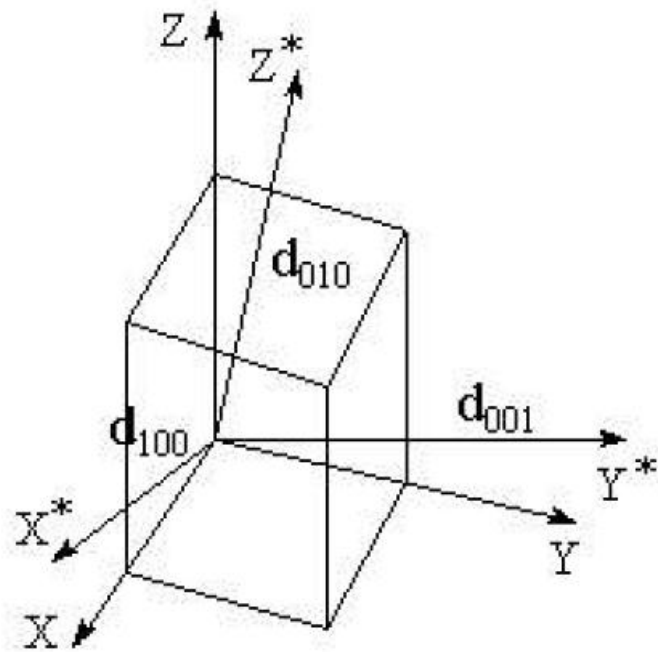
$$\left(\vec{a}^* \vec{a}\right) = M \quad \left(\vec{a}^* \vec{b}\right) = \left(\vec{a}^* \vec{c}\right) = 0$$

$$\left(\vec{b}^* \vec{b}\right) = M \quad \left(\vec{b}^* \vec{a}\right) = \left(\vec{b}^* \vec{c}\right) = 0$$

$$\left(\vec{c}^* \vec{c}\right) = M \quad \left(\vec{c}^* \vec{a}\right) = \left(\vec{c}^* \vec{b}\right) = 0$$

**M –  
произвольный  
коэффициент**

# Обратная решетка





# Обратная решетка

Вектор  $H$  — проведенный из начала координат в 6-мерном пространстве, дающий представление в любой ориентировке атомных плоскостей (через их нормали), о межплоскостных расстояниях и в индексах возможных рефлексов. его длина обратна межплоскостному расстоянию  $d_{hkl}$

$\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  и  $\vec{c}^*$  обратны межплоскостным расстояниям  $d_{100}$ ,  $d_{010}$  и  $d_{001}$

Вектор  $r^* = 1/d, 2/d \dots = \sin\theta/\lambda$

---

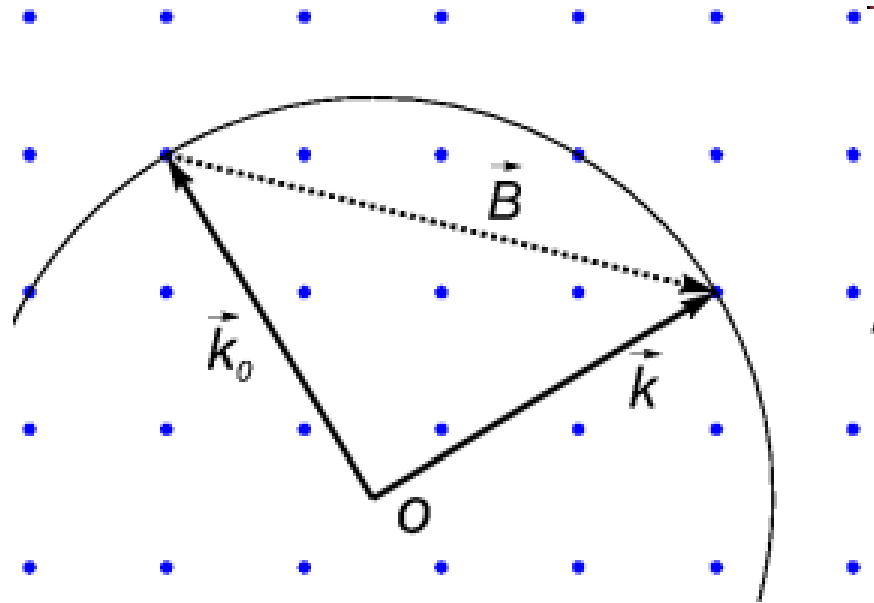
# Обратная решетка

Геометрический образ, дающий представление об ориентировке атомных плоскостей (через их нормали), о межплоскостных расстояниях и об индексах возможных рефлексов.

---

# Построение Эвальда

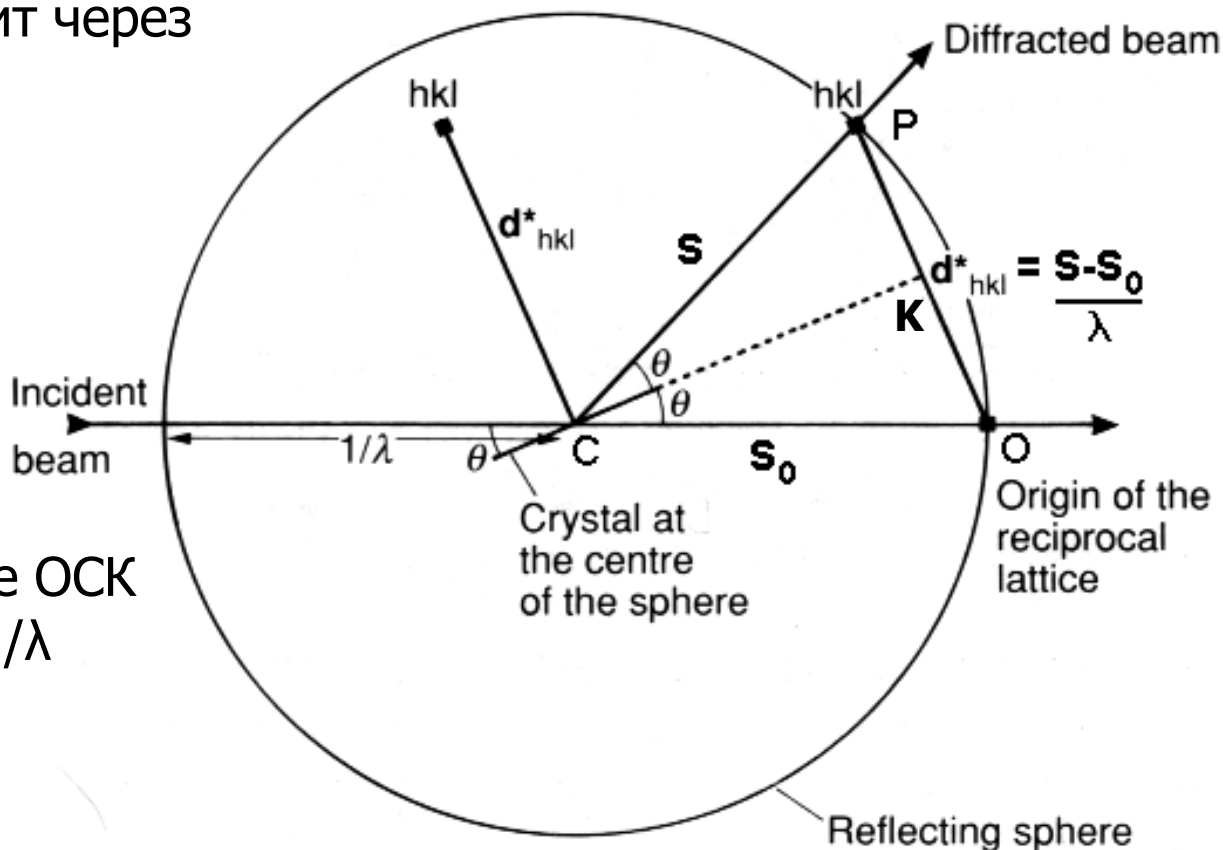
Если выбрать на сетке обратной решетки узел и провести через него окружность радиусом  $1/\lambda$  – масштаб будет сходным, т.к. величины  $1/d$  и  $1/\lambda$  соизмеримы



# Построение Эвальда

Луч проходит через  
СО

$$OP = n/d$$



В треугольнике ОСК  
 $\sin\theta = (n/2d):1/\lambda$

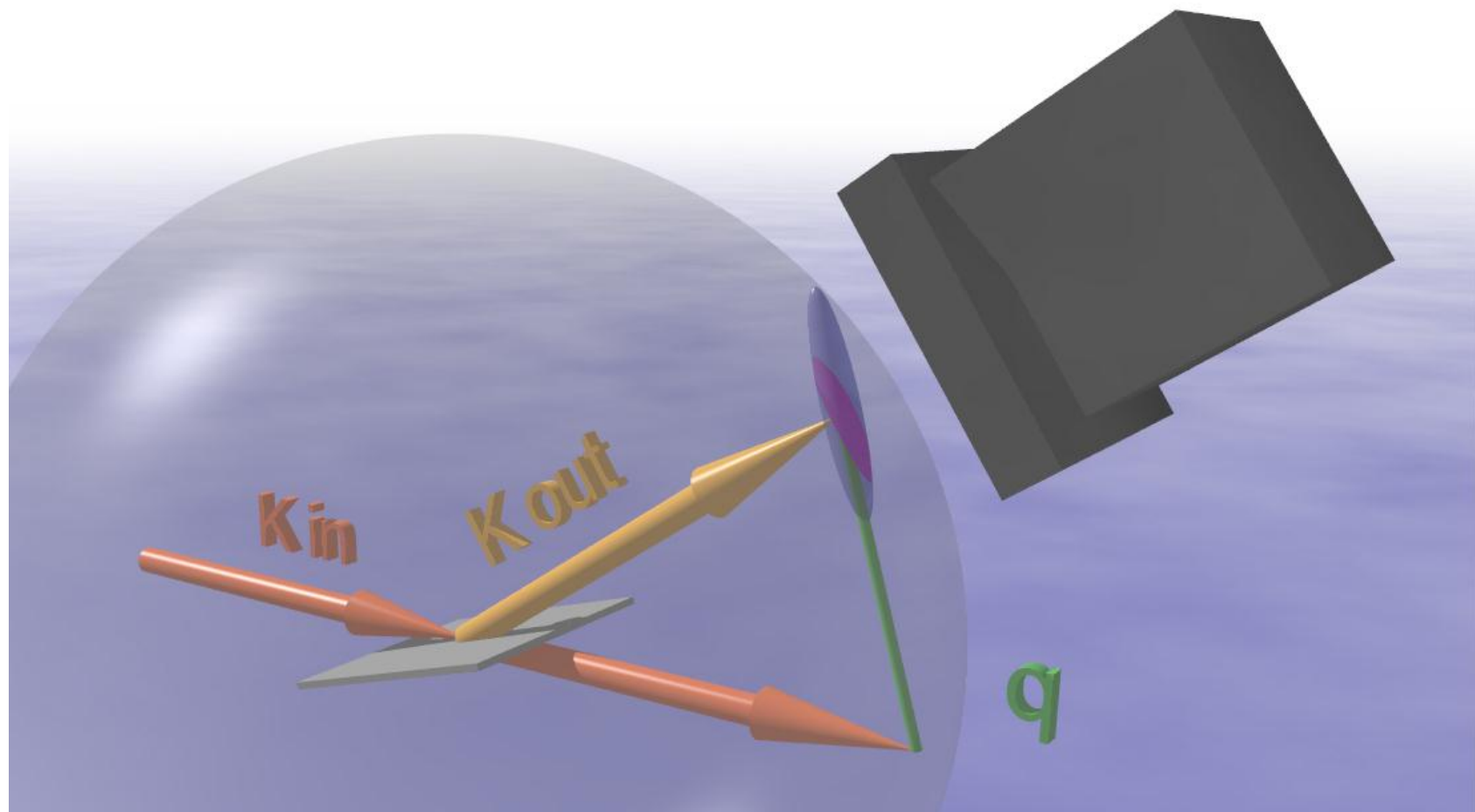
# Построение Эвальда

Если узел обратной решетки лежит на окружности радиусом  $1/\lambda$ , то из центра окружности в направлении узла пойдет дифрагированный луч

Чтобы увеличить число рефлексов – надо повернуть обратную решетку относительно сферы Эвальда

Все измеряемые отражения – узлы обратной решетки, пересекающие поверхность сферы при вращении кристалла

# Построение Эвальда



# Дифракционные погасания

Интенсивность рентгеновских отражений определяется структурным фактором ( $F^2_{hkl}$ )

Свойство этого соотношения – гашение рефлексов, которые имеют право появляться по формуле Брегга-Вульфа

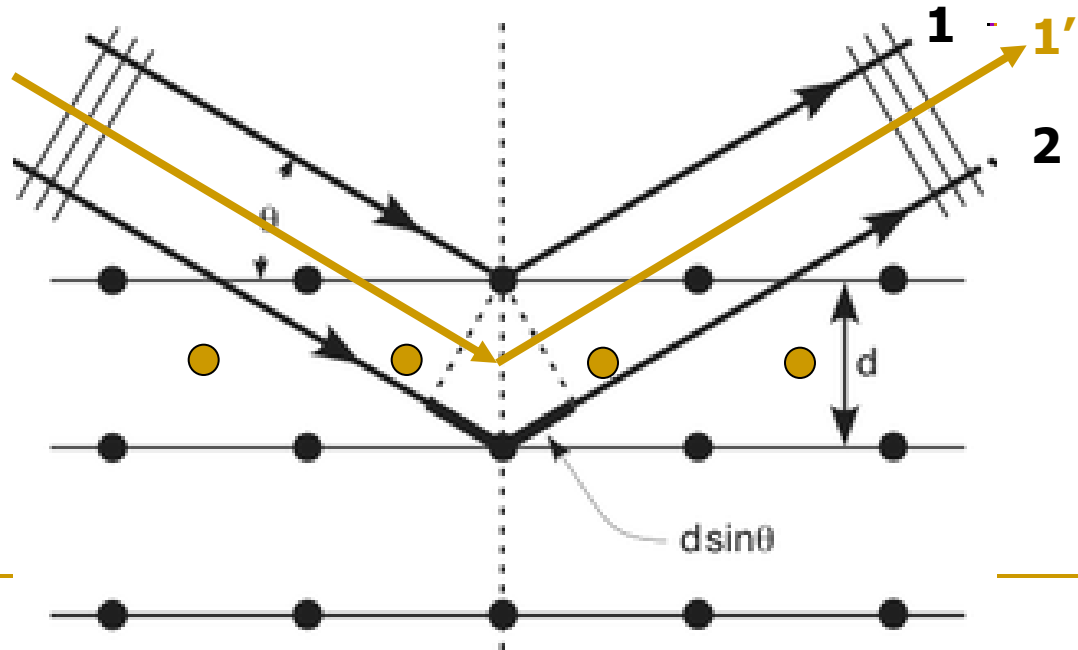
$$\Delta_{1,2} = n\lambda, \quad \Delta_{1,1'} = n\lambda/2$$

При  $n=1$   $\Delta_{1,1'} = \lambda/2$

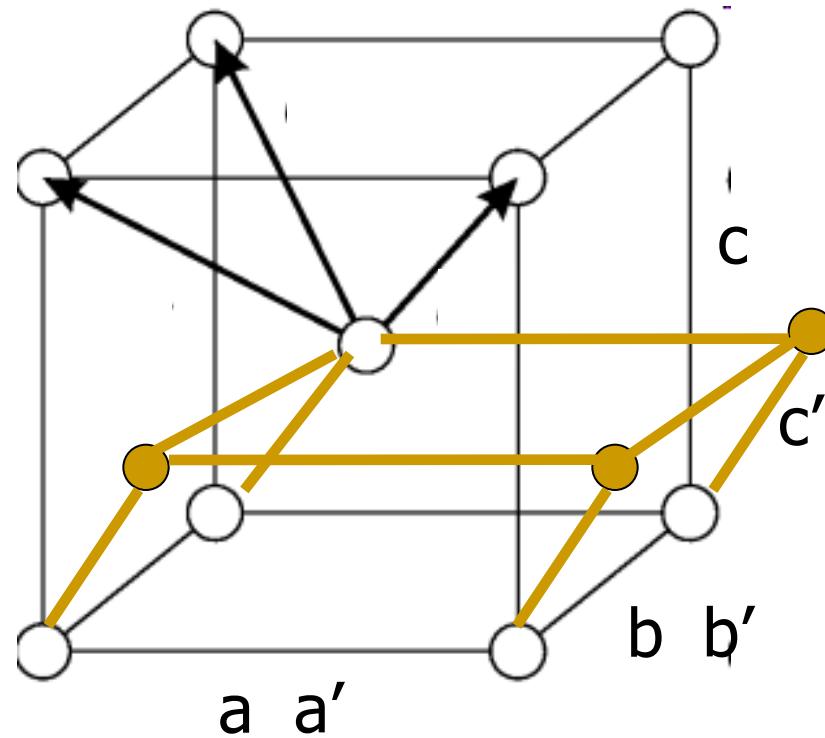
При  $n=2$   $\Delta_{1,1'} = \lambda$

При  $n=3$

$$\Delta_{1,1'} = 3\lambda/2 \sim \lambda/2$$



# Дифракционные погасания



$$a' = a \quad b' = b \quad 2c' = a + b + c \quad \longrightarrow \quad h + k + l = 2n$$



# Дифракционные погасания

Тип решетки	Условие	Сингония
<i>P</i>	ограничений нет	все
<i>A, B, C</i>	$k+l=2n, h+l=2n, h+k=2n$	моноклинная, ромбическая
<i>I</i>	$h+k+l=2n$	ромбическая, тетрагональная, кубическая
<i>F</i>	$\left. \begin{array}{l} h+k=2n \\ k+l=2n \\ h+l=2n \end{array} \right\}$	ромбическая, кубическая
<i>R</i>	$h-k+l=3n$ или $-h+k+l=3n$	тригональная

Для рефлексов типа  $hkl$

# Дифракционные погасания

Тип рефлексов	Элементы симметрии	Ориентировка
$0kl, h0l, hk0$	Плоскости $a, b, c, n, d$	$(100), (010), (001)$
$hhl$	Плоскости $c, d$	$(1-10)$
$h-h0l, hh-2hl$	Плоскости $c$	$(11-20), (1-100)$
$h00, 0k0, 00l$	Винтовые оси 2 и 4	$[100], [010], [001]$
$000l$	Винтовые оси 3 и 6	$[0001]$

# Интернациональные таблицы по кристаллографии

[www.iucr.org](http://www.iucr.org)

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

ПСТ	8	<i>i</i>	1	(1) $x, y, z$ (5) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	(2) $\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$ (6) $x + \frac{1}{2}, y, \bar{z} + \frac{1}{2}$	(3) $\bar{x} + \frac{1}{2}, y, \bar{z} + \frac{1}{2}$ (7) $x + \frac{1}{2}, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$	(4) $x, \bar{y}, \bar{z}$ (8) $\bar{x}, y, z$
	4	<i>h</i>	$m \dots$	$0, y, z$	$\frac{1}{2}, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, y, \bar{z} + \frac{1}{2}$	$0, \bar{y}, \bar{z}$
	4	<i>g</i>	$.2 \dots$	$\frac{1}{4}, y, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}, \bar{y}, \frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}, \bar{y}, \frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}, y, \frac{1}{4}$
	4	<i>f</i>	$2 \dots$	$x, \frac{1}{2}, 0$	$\bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\bar{x}, \frac{1}{2}, 0$	$x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
	4	<i>e</i>	$2 \dots$	$x, 0, 0$	$\bar{x} + \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$\bar{x}, 0, 0$	$x + \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$
	2	<i>d</i>	$2/m \dots$	$0, \frac{1}{2}, 0$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$		
	2	<i>c</i>	$2/m \dots$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$		
	2	<i>b</i>	$2/m \dots$	$\frac{1}{2}, 0, 0$	$0, 0, \frac{1}{2}$		
2	<i>a</i>	$2/m \dots$	$0, 0, 0$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$			

Reflection conditions

General:

$$h0l : h + l = 2n$$

$$hk0 : h = 2n$$

$$h00 : h = 2n$$

$$00l : l = 2n$$

Special: as above, plus

no extra conditions

$$hkl : h = 2n$$

$$hkl : h + l = 2n$$

$$hkl : h + l = 2n$$

$$hkl : h + l = 2n$$

$$hkl : h + l = 2n$$

$$hkl : h + l = 2n$$

$$hkl : h + l = 2n$$

УСЛОВИЯ ПОГАСАНИЙ