



Лаборатория Неорганической Кристаллохимии
Кафедра Неорганической Химии, Химический Факультет МГУ

Симметрия обратного пространства.

Содержание

- 0. Краткое содержание предыдущих серий
- 1. Структурная амплитуда как комплексная величина.
- 2. Симметрия в обратном пространстве.

0. Краткое содержание предыдущих серий

1. Рассеивающий фактор (кинематическое приближение):

$$F(\mathbf{q}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

2. Для периодической системы – отдельные максимумы:

$$F(\mathbf{q}) = \sum_{h,k,l} f_{hkl} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}_{hkl})$$

$$\mathbf{q}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

$$\mathbf{a}^* = \frac{[\mathbf{b} \times \mathbf{c}]}{\mathbf{a} \cdot [\mathbf{b} \times \mathbf{c}]}, \mathbf{b}^* = \dots$$

3. При этом амплитуда:

$$F_{hkl} = \sum_j g_j t_j(\mathbf{q}_{hkl}) e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} F_{atom}^j(\mathbf{q}_{hkl})$$

1.1 Амплитуда и фаза для рассеивающего фактора

Комплексная амплитуда рассеянного излучения:

$$\hat{A}_{hkl} = \hat{A}_0 F_{hkl} = \hat{A}_0 \sum_j g_j t_j(\mathbf{q}_{hkl}) e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} F_{atom}^j(\mathbf{q}_{hkl})$$

Очевидно, что:

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\varphi_{hkl}} = \sum_j A \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + iB \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$

Стоит отметить, что в эксперименте мы регистрируем интенсивности:

$$I_{hkl} \propto |A_{hkl}|^2 \propto |F_{hkl}|^2$$

Из этого следует, что мы получаем информацию о $|F_{hkl}|$, но не об их фазах

Кстати: в отсутствие аномального рассеяния F_{atom} – действительная величина

1.2 Симметрия в прямом и обратном пространстве

Каков набор операций пространственной симметрии $F(\mathbf{q})$ для известного набора операций симметрии $\rho(\mathbf{r})$?

Вид пространственной симметрии	$\rho(\mathbf{r})$	$F(\mathbf{q})$
Трансляционная симметрия	$\rho(\mathbf{r} + \mathbf{t}_{mp}) = \rho(\mathbf{r})$ $\forall \mathbf{t}_{mp} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$	
Закрытые элементы симметрии	$\rho(\mathbf{A}\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$	
Открытые элементы симметрии	$\rho(\mathbf{A}\mathbf{r} + \mathbf{t}) = \rho(\mathbf{r})$	

1.2 Симметрия в прямом и обратном пространстве

Пусть существует некоторая операция симметрии A

$$\mathbf{x}'_{atom} = A\mathbf{x}_{atom}$$

Тогда для рассеивающего фактора:

$$F(\mathbf{q}) = \sum_j e^{i\mathbf{q}\mathbf{x}_j} F_{atom}^j(\mathbf{q})$$

Можно записать аналогичное соотношение в обратном пространстве

$$\mathbf{q}' \leftrightarrow A^T \mathbf{q}$$

**Т.е. симметрия прямого пространства «переносится»
в обратное пространство**

**Самый простой случай – центр инверсии. Тогда F_{hkl} –
действительная величина (в предположении действительных F_{atom})**

1.2 Симметрия в прямом и обратном пространстве

А это действительно так?

$$\mathbf{A}\rho(\mathbf{r}) \equiv \rho(\mathbf{A}\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$$

Но тогда:

$$\int_{\Omega} \rho(\mathbf{A}\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}'(\mathbf{A}\mathbf{r})} d(\mathbf{A}\mathbf{r}) = \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}'(\mathbf{A}\mathbf{r})} d\mathbf{r} = \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{A}^T\mathbf{q})\mathbf{r}} d\mathbf{r} = F(\mathbf{A}^T\mathbf{q})$$

Т.е. для унитарного преобразования мы получили:

$$\mathbf{q}' \leftrightarrow \mathbf{A}^T \mathbf{q}$$

Трансляционные преобразования отображаются иначе:

$$\int_{\Omega} \rho(\mathbf{r} + \mathbf{t}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = e^{-i\mathbf{q}\mathbf{t}} \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r} + \mathbf{t}) e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r} + \mathbf{t})} d(\mathbf{r} + \mathbf{t}) = e^{-i\mathbf{q}\mathbf{t}} F(\mathbf{q})$$

Т.е. для полных трансляций все полносимметрично

1.2 Симметрия в прямом и обратном пространстве

Каков набор операций пространственной симметрии $F(\mathbf{q})$ для известного набора операций симметрии $\rho(\mathbf{r})$?

Вид пространственной симметрии	$\rho(\mathbf{r})$	$F(\mathbf{q})$
Трансляционная симметрия	$\rho(\mathbf{r} + \mathbf{t}_{mnp}) = \rho(\mathbf{r})$ $\forall \mathbf{t}_{mnp} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$	$F(\mathbf{q}) = \sum_{h,k,l} F_{hkl} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}_{hkl})$
Закрытые элементы симметрии	$\rho(\mathbf{A}\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$	$F(\mathbf{A}^T \mathbf{q}) = F(\mathbf{q})$
Открытые элементы симметрии	$\rho(\mathbf{A}\mathbf{r} + \mathbf{t}) = \rho(\mathbf{r})$	

1.2 Закон Фриделя

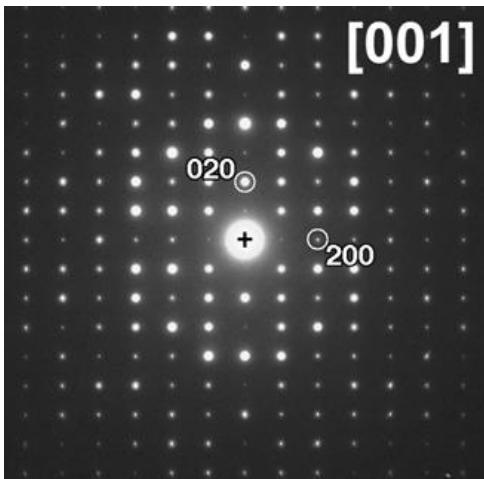
$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\varphi_{hkl}} = \sum_j A \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + iB \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) = A_{hkl} + iB_{hkl}$$

Тогда для дифракционных векторов $q=(h,k,l)$ и $q'=(-h,-k,-l)$ в отсутствие аномального рассеяния

$$A_{hkl} = A_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}, B_{hkl} = -B_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}, |F_{hkl}| = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|, \varphi_{hkl} = -\varphi_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$$

Из этого прямо следует: $I_{hkl} = I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$

**Дифракционная картина центросимметрична
(закон Фриделя)**



**- аналогичные законы имеют место
и для других дифракционных
методов (ED, Neutrons)**

2.1 Симметрия в обратном пространстве

**Симметрия обратной решетки = Лауэ-класс кристалла
(точечная группа + центр инверсии)**

**Т.о. каждому вектору обратной решетки соответствует ряд
эквивалентных – «звезда» векторов**

Например, для кубического кристалла:

(1,0,0) (-1,0,0)

(0,1,0) (0,-1,0)

(0,0,1) (0,0,-1)

Фактор повторяемости

$$p_{001} = 6$$

(1,1,0) (-1,-1,0)

(-1,1,0) (1,-1,0)

(0,1,1) (0,-1,-1)

(0,-1,1) (0,1,-1)

(1,0,1) (-1,0,-1)

(-1,0,1) (1,0,-1)

Фактор повторяемости

$$p_{110} = 12$$

2.1 Симметрия в обратном пространстве

Фактор повторяемости зависит не только от сингонии, но и от группы симметрии (точнее, Лауэ-класса) кристалла:

Тетрагональный кристалл, рефлекс (420) на дифрактограмме:

$P4mm$

$(4,2,0)$ $(-4,-2,0)$

$(4,-2,0)$ $(-4,2,0)$

$(2,4,0)$ $(-2,-4,0)$

$(2,-4,0)$ $(-2,4,0)$

$p_{420} = 8$

$P4$

$(4,2,0)$ $(-2,4,0)$

$(-4,-2,0)$ $(2,-4,0)$

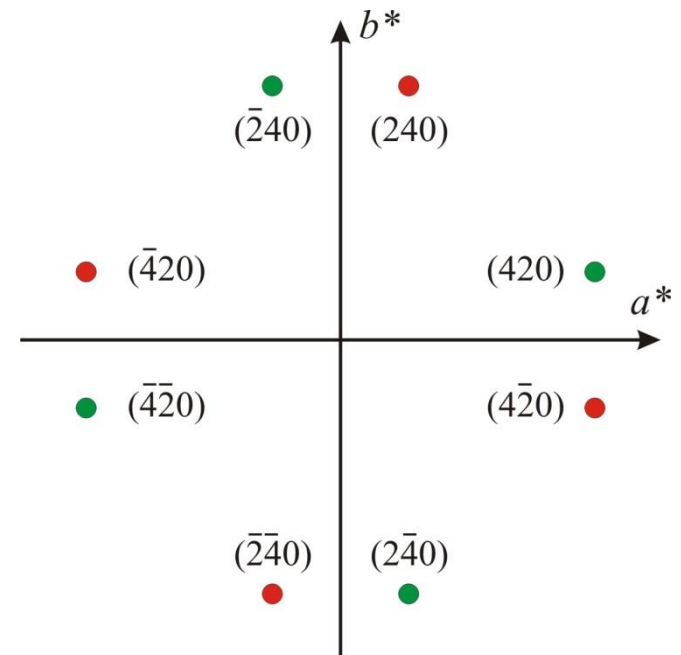
$p_{420} = 4$

+

$(2,4,0)$ $(-4,2,0)$

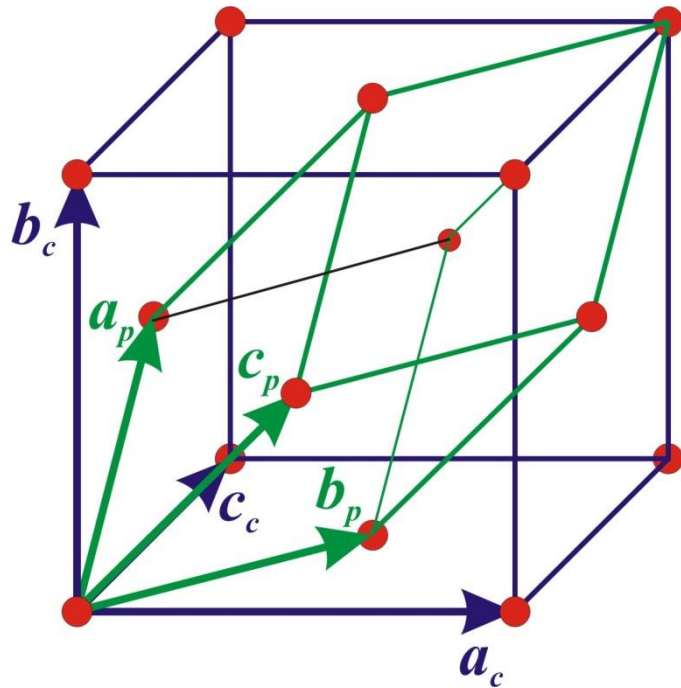
$(-2,-4,0)$ $(4,-2,0)$

$p_{240} = 4$



2.2 Систематические погасания - центрировки

F-центрированная ячейка



Матрица
перехода
Cryst.→Prim.
для **базисных
векторов**:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 0 & 0.5 & 0.5 \\ 0.5 & 0 & 0.5 \\ 0.5 & 0.5 & 0 \end{pmatrix}$$

Матрица
перехода для
**координат
(h,k,l)** в
обратном
пространстве:

$$(\mathbf{A}^{-1T})^{T-1} = \mathbf{A} = \begin{pmatrix} 0 & 0.5 & 0.5 \\ 0.5 & 0 & 0.5 \\ 0.5 & 0.5 & 0 \end{pmatrix}$$

Тогда

$$h' = 0.5k + 0.5l, \quad k' = 0.5h + 0.5l, \quad l' = 0.5h + 0.5k$$

Очевидно, что h', k', l' должны быть целочисленными.

F-центр.

$$\left. \begin{aligned} h+k &= 2n \\ h+l &= 2n \\ k+l &= 2n \end{aligned} \right\} \forall h, k, l$$

I-центр.

$$h+k+l = 2n \quad \forall h, k, l$$

Базоцентрированная

$$C: h+k = 2n \quad \forall h, k, l$$

$$B: h+l = 2n \quad \forall h, k, l$$

$$A: k+l = 2n \quad \forall h, k, l$$

R-центр. в
гексагональной
установке

$$-h+k+l = 3n \quad \forall h, k, l$$

2.2 И еще раз о преобразованиях

Пусть базисные вектора преобразуются матрицей A

$$\mathbf{a}' = A\mathbf{a}$$

$$\mathbf{b}' = A\mathbf{b}$$

$$\mathbf{c}' = A\mathbf{c}$$

Для каждого базисного вектора обратной решетки (например, $\mathbf{a}^*$):

$$\mathbf{a}'^* \cdot \mathbf{a}' = 1, \mathbf{a}'^* \cdot \mathbf{b}' = \mathbf{a}'^* \cdot \mathbf{c}' = 0$$

$$\mathbf{a}'^* \cdot \mathbf{a}' = A^T \mathbf{a}'^* \cdot \mathbf{a} \rightarrow A^T \mathbf{a}'^* = \mathbf{a}^* \rightarrow \mathbf{a}'^* = (A^T)^{-1} \mathbf{a}^*$$

Тогда для преобразования *координат*:

$$(h, k, l)' = A(h, k, l)$$

2.2 Систематические погасания – открытые элементы симметрии

Пусть открытым элементом симметрии является плоскость a_y

$$(x, y, z) \rightarrow \left(x + \frac{1}{2}a, -y, z \right)$$

Тогда в выражении для F_{hkl} можно выделить следующие пары:

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= \sum_j g_j t_j \left(e^{2\pi i(hx+ky+lz)} + e^{2\pi i(h(x+0.5)-ky+lz)} \right) F_{atom}^j = \\ &= \sum_j g_j t_j e^{2\pi i(hx+ky+lz)} \left(1 + e^{2\pi i(0.5h-2ky)} \right) F_{atom}^j \end{aligned}$$

Тогда при $k=0$ h должно быть четным (в противном случае $F_{h0l}=0$).

Условия погасания (точнее, появления☺): $(h0l)$, $h = 2n$

Для оси 2_1 , направленной вдоль оси x :

Условия погасания (опять же, появления): $(h00)$, $h = 2n$

Набор погасаний $\leftrightarrow$ центрировки + открытые элементы симметрии

2.2 Симметрия в прямом и обратном пространстве

Каков набор операций пространственной симметрии $F(\mathbf{q})$ для известного набора операций симметрии $\rho(\mathbf{r})$?

Вид пространственной симметрии	$\rho(\mathbf{r})$	$F(\mathbf{q})$
Трансляционная симметрия	$\rho(\mathbf{r} + \mathbf{t}_{mnp}) = \rho(\mathbf{r})$ $\forall \mathbf{t}_{mnp} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$	$F(\mathbf{q}) = \sum_{h,k,l} F_{hkl} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}_{hkl})$
Закрытые элементы симметрии	$\rho(\mathbf{A}\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$	$F(\mathbf{A}^T \mathbf{q}) = F(\mathbf{q})$
Открытые элементы симметрии	$\rho(\mathbf{A}\mathbf{r} + \mathbf{t}) = \rho(\mathbf{r})$	Погасания

2.2 Систематические погасания

Обозначение элемента	Ориентация	Зона	Условия
Центрировки			
<i>A</i>	—	<i>hkl</i>	$k+l=2n$
<i>B</i>	—	<i>hkl</i>	$h+l=2n$
<i>C</i>	—	<i>hkl</i>	$h+k=2n$
<i>F</i>	—	<i>hkl</i>	$h+k=2n$ $k+l=2n$ $h+l=2n$
<i>I</i>	—	<i>hkl</i>	$h+k+l=2n$
<i>R</i> (в гексагональной установке)	—	<i>hkl</i>	$-h+k+l=3n$

2.2 Систематические погасания

Обозначение элемента	Ориентация	Зона	Условия
Плоскости скользящего отражения			
<i>a</i>	(010)	<i>h0l</i>	$h=2n$
	(001)	<i>hk0</i>	$h=2n$
	(110)	<i>hhl</i>	$h=2n$
<i>b</i>	(100)	<i>0kl</i>	$k=2n$
	(001)	<i>hk0</i>	$k=2n$
<i>c</i>	(100)	<i>0kl</i>	$l=2n$
	(010)	<i>h0l</i>	$l=2n$
	(110)	<i>hhl</i>	$l=2n$
	(1-10)	<i>h-hl</i>	$l=2n$
<i>d</i>	(100)	<i>0kl</i>	$k+l=4n \ (k,l=2n)$
	(010)	<i>h0l</i>	$h+l=4n \ (h,l=2n)$
	(001)	<i>hk0</i>	$h+k=4n \ (h,l=2n)$
	(110)	<i>hhl</i>	$2h+l=4n \ (l=2n)$
<i>n</i>	(100)	<i>0kl</i>	$k+l=2n$
	(010)	<i>h0l</i>	$h+l=2n$
	(001)	<i>hk0</i>	$h+k=2n$
	(110)	<i>hhl</i>	$l=2n$

2.2 Систематические погасания

Обозначение элемента	Ориентация	Зона	Условия
Винтовые оси			
$2_1, 4_2$	$[100]$	$h00$	$h=2n$
	$[010]$	$0k0$	$k=2n$
$2_1, 4_2, 6_3$	$[001]$	$00l$	$l=2n$
$4_1, 4_3$	$[100]$	$h00$	$h=4n$
	$[010]$	$0k0$	$k=4n$
	$[001]$	$00l$	$l=4n$
$3_1, 3_2, 6_2, 6_4$	$[001]$	$00l$	$l=3n$
$6_1, 6_5$	$[001]$	$00l$	$l=6n$

2.3 Выбор пространственной группы

1. Определение сингонии кристалла из результатов индирования

1.1 Может приводить к ошибкам (близкие по модулям вектора и т.п.)

1.2 Всегда руководствуйтесь правилами выбора ячейки: ячейка с максимальной симметрией наименьшего объема.

2. Анализ систематических погасаний рефлексов

2.1 Центрировки

2.2 Открытые элементы симметрии (если есть)

3. Выбор **наиболее высокосимметричной группы**, удовлетворяющей условиям 1 и 2.

4. Дальнейшее уточнение данных о симметрии кристалла – в ходе решения/уточнения структуры

Summary

1. Симметрия кристалла в прямом пространстве отражается на симметрии обратного пространства
2. Интенсивности (не комплексные амплитуды!) рефлексов (hkl) и $(-h,-k,-l)$ при отсутствии аномального рассеяния равны – закон Фриделя.
3. Симметрия обратного пространства (узлы обратной решетки + $|F|^2$) характеризуется Лауэ-классом (точечная группа кристалла + центр инверсии).
4. В зависимости от Лауэ-класса и точечной группы дифракционного вектора $q=hkl$ – фактор повторяемости p_{hkl} .
5. Центрировки и открытые элементы симметрии = систематические погасания.
6. Определение систематических погасаний – этап в определении пространственной группы.