

Symetria zbiorów nieskończonych (symetria wewnętrzna kryształów)

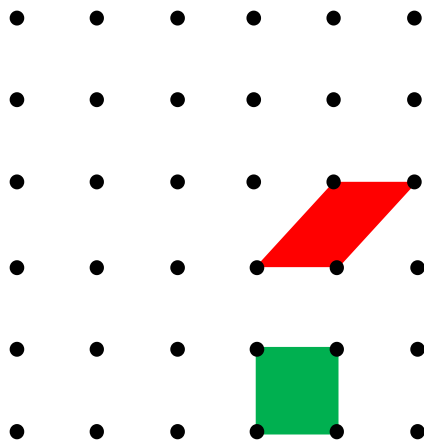
– *ciąg dalszy*

- Konwencjonalny wybór komórki elementarnej
- Grupy przestrzenne - reprezentacja
- Niezależna część komórki elementarnej

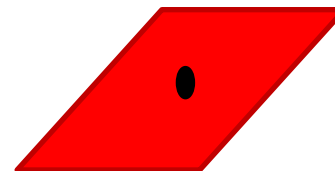
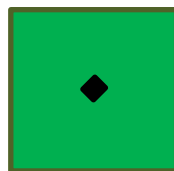
Konwencjonalny wybór komórki elementarnej

Reguła 1.

Symetria komórki elementarnej musi być zgodna z symetrią sieci kryształu.



W sieci przedstawionej obok znajdują się osie czterokrotne.
Zatem w komórce elementarnej też musi występować oś czterokrotna.
Występuje ona w komórce konwencjonalnej zaznaczonej kolorem zielonym.



Reguła 2.

Krawędzie komórki elementarnej powinny być w miarę możliwości równoległe do osi symetrii i prostopadłe do płaszczyzn symetrii.

Reguła 3.

Krawędzie komórki elementarnej powinny być symetrycznie równoważne.

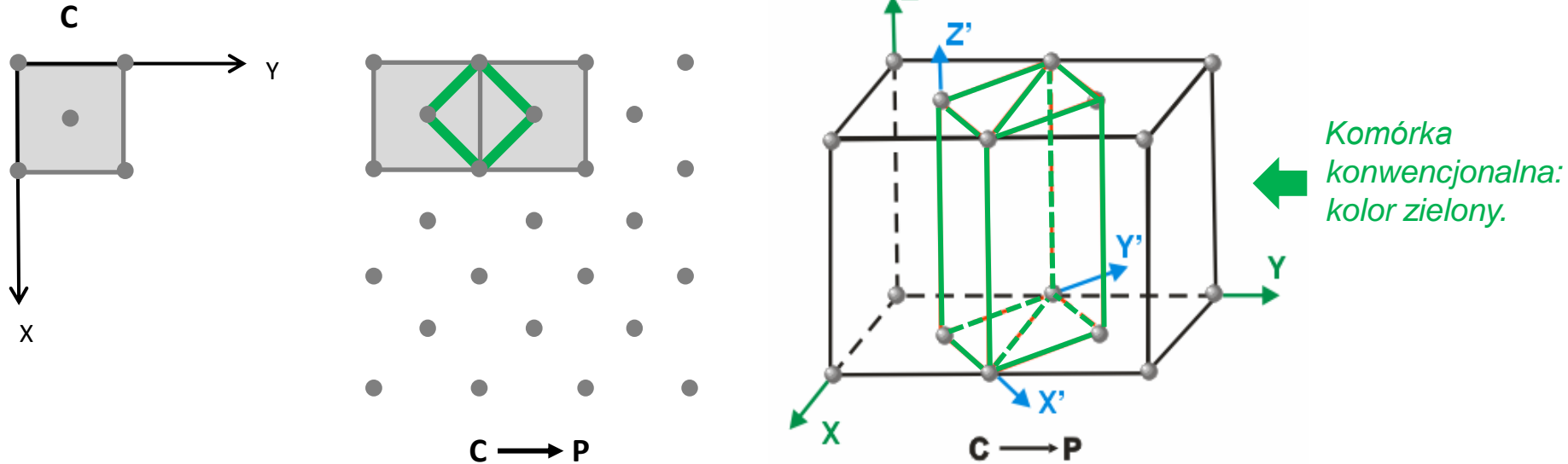
Reguła 4.

Jeżeli po zastosowaniu reguł 1-3 komórkę elementarną można wybrać na więcej niż jeden sposób, to konwencjonalną komórką będzie ta o najmniejszej objętości.

Konwencjonalny wybór komórki elementarnej – cd.

- Dlaczego w sieci tetragonalnej odtworzonej za pomocą komórki typu C konwencjonalna komórka jest typu P?

Dlatego, że w sieci takiej można wybrać komórkę typu P spełniającą reguły 1 - 3 i mającą mniejszą objętość, tzn. spełniającą regułę 4.



Reguła 1 – jednakowa symetria sieci i nowej komórki, tu: symetria względem osi 4.

Reguła 2 – pionowe krawędzie nowej komórki są równoległe do osi 4.

Reguła 3 – krawędzie pionowe są symetrycznie równoważne i krawędzie poziome też są symetrycznie równoważne.

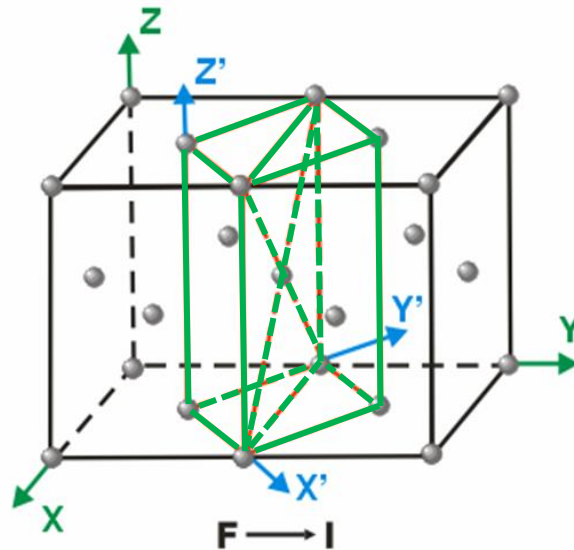
Reguła 4 – nowa komórka ma mniejszą objętość!

Zatem konwencjonalną komórką jest komórka P.

Konwencjonalny wybór komórki elementarnej – cd.

- Dlaczego w sieci tetragonalnej odtworzonej za pomocą komórki typu F konwencjonalna komórka jest typu I?

Dlatego, że w sieci takiej można wybrać komórkę typu I spełniającą reguły 1 - 3 i mającą mniejszą objętość, tzn. spełniającą regułę 4.

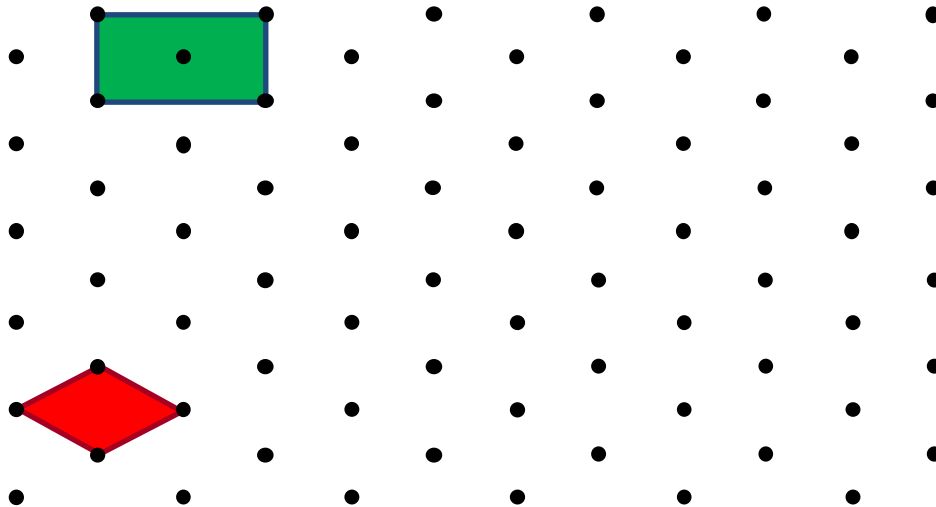


← Komórka konwencjonalna: kolor zielony.

Konwencjonalny wybór komórki elementarnej – cd.

- Dlaczego w sieci rombowej odtworzonej za pomocą komórki typu C nie można wybrać konwencjonalnej komórki typu P?

Dlatego, że w sieci rombowej taka komórka P nie spełnia np. reguły 2.



Reguła 2.

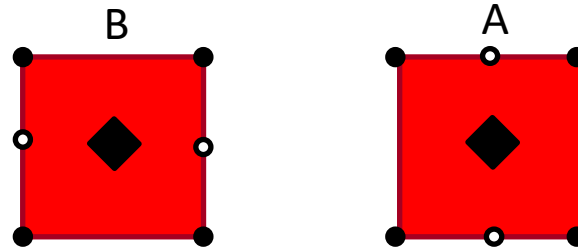
Krawędzie komórki elementarnej powinny być w miarę możliwości równoległe do osi symetrii i prostopadłe do płaszczyzn symetrii.

C \nrightarrow P

Konwencjonalny wybór komórki elementarnej – *cd.*

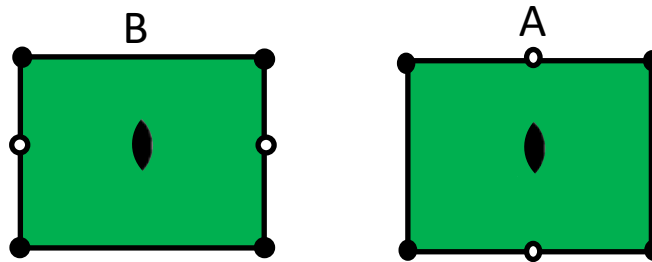
- Dlaczego nie istnieje tetragonalna komórka typu A oraz B?

Ponieważ nie jest to zgodne z symetrią względem osi czterokrotnej charakterystycznej dla komórki z układu tetragonalnego.



- Dlaczego w sieci rombowej istnieje komórka typu A oraz B?

Ponieważ jest to zgodne z symetrią względem osi dwukrotnej znajdującej się w komórce rombowej.



- Dlaczego w sieci regularnej nie może istnieć komórka typu A?

Ponieważ w układzie regularnym, ze względu na cztery osie trójrotne, kierunki **X**, **Y** i **Z** są symetrycznie równoważne. Zatem skoro na ścianach prostopadłych do osi **X** znajdują się węzły, to muszą występować również na ścianach prostopadłych do osi **Y** i do osi **Z** (albo na środku wszystkich ścian, albo na żadnej ścianie).

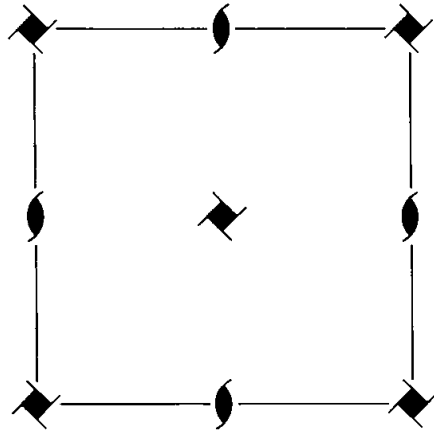
Reprezentacja grup przestrzennych

Grupy przestrzenne - oryginalne kombinacje 14 typów sieci Bravais oraz elementów symetrii występujących w budowie wewnętrznej ciał krystalicznych.

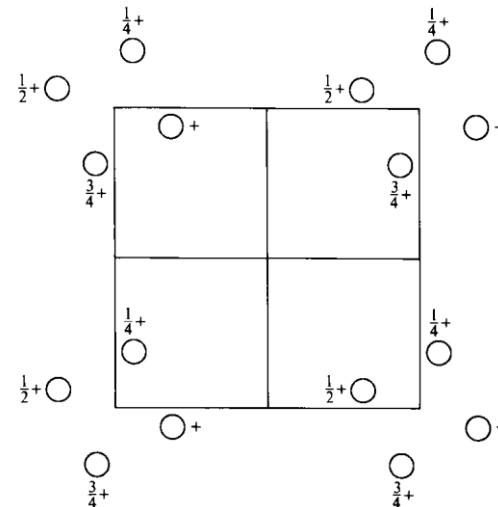
Budowę wewnętrzną danego kryształu można opisać za pomocą jednej z [230 konwencjonalnych grup przestrzennych](#).

Sposoby przedstawiania grup przestrzennych:

1. Za pomocą symboli Hermanna-Mauguina, zwanych międzynarodowymi (*por. poprzedni wykład*).
Np. $P2_1/c$ (*Kryształy związków organicznych najczęściej krystalizują w tej grupie przestrzennej - ok. 35%.*)
2. Za pomocą rzutu komórki elementarnej z zaznaczonymi elementami symetrii.
3. Za pomocą punktów symetrycznie równoważnych.



Rzut komórki elementarnej
z zaznaczonymi elementami symetrii.



Rzut komórki elementarnej z zaznaczonymi punktami:
symetrycznie równoważnymi (np. wewnątrz komórki) oraz
translacyjnie równoważnymi z nimi.

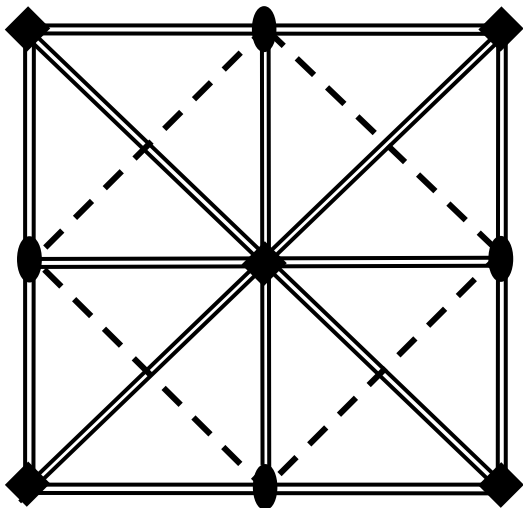
Symbole punktów na rzucie komórki elementarnej:

- $\bigcirc +$ punkt o niewidocznej współrzędnej dodatniej; dla rzutu wzdłuż Z na XY: $+z$
- $\bigcirc -$ punkt o niewidocznej współrzędnej ujemnej; dla rzutu wzdłuż Z na XY: $-z$
- $\bigcirc \frac{1}{2} +$ punkt o współrzędnej dla rzutu wzdłuż Z na XY: $\frac{1}{2} + z$
- $\bigcirc \frac{1}{2} -$ punkt o współrzędnej dla rzutu wzdłuż Z na XY: $\frac{1}{2} - z$
- $\bigcirc \odot$ dwa punkty mające się do siebie jak dłoń prawa do lewej
- $\bigcirc \oplus$ dwa punkty nakładające się na siebie w rzucie, mające się do siebie jak dłoń prawa do lewej

Punkt symbolizuje tzw. jednostkę asymetryczną np. cząsteczkę.

Przykład 1.

Należy podać symbol grupy przestrzennej na podstawie poniższego rysunku. Informacja dodatkowa: komórka elementarna jest typu P.



Układ tetragonalny: osie 4 równoległe jedynie do jednego kierunku (Z).

- Dla kierunku Z: osie 4 oraz 2.
- Dla kierunków X i Y: płaszczyzny m.
- Dla kierunków przekątnych podstawy: płaszczyzny m i płaszczyzny poślizgu.

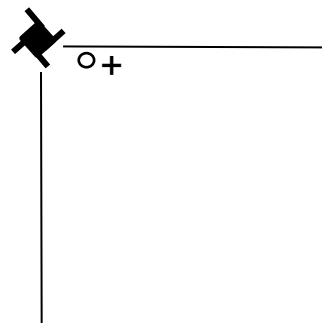
Symbol grupy przestrzennej: P4mm.

Dwie reguły:

- W połowie odległości pomiędzy dwiema sąsiednimi translacyjnie równoważnymi płaszczyznami symetrii istnieje trzecia płaszczyzna tego samego typu i równoległa do dwóch pierwszych.
- W połowie odległości pomiędzy dwiema translacyjnie równoważnymi osiami symetrii istnieje trzecia oś równoległa do dwóch pierwszych, ale nie musi być tego samego typu.

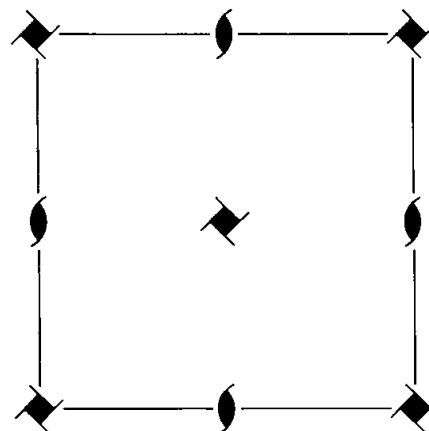
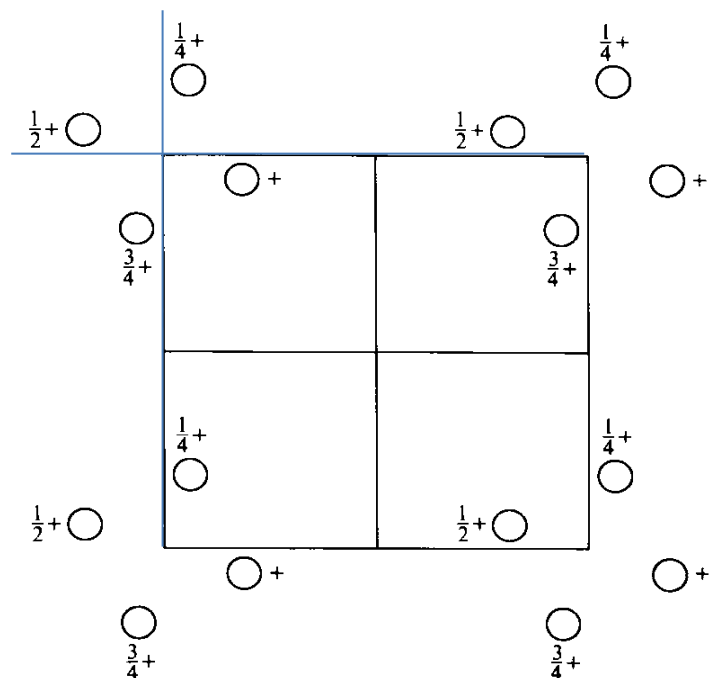
Przykład 2. Wykonanie na tablicy

- Przekształcić punkt przez zaznaczony generator.
- Znaleźć pozostałe elementy symetrii.
- Określić układ krystalograficzny.
- Podać symbol grupy przestrzennej.
- Podać symbol grupy punktowej.
- Podać współrzędne punktów symetrycznie równoważnych.



4_1
Obrót: zgodnie z ruchem
wskazówek zegara.
Przesunięcie: w dół osi o $1/4c_0$

Rozwiązanie:



Układ krystalograficzny: tetragonalny
Grupa przestrzenna: $P4_1$
Grupa punktowa: 4

(1) x, y, z

(2) $\bar{x}, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$

(3) $\bar{y}, x, z + \frac{1}{4}$

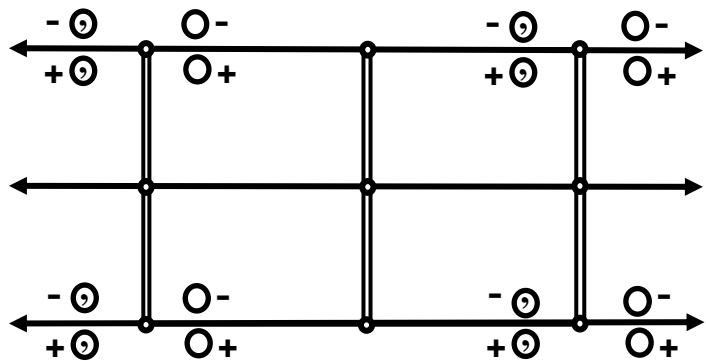
(4) $y, \bar{x}, z + \frac{3}{4}$

Reprezentacja grup przestrzennych – cd.

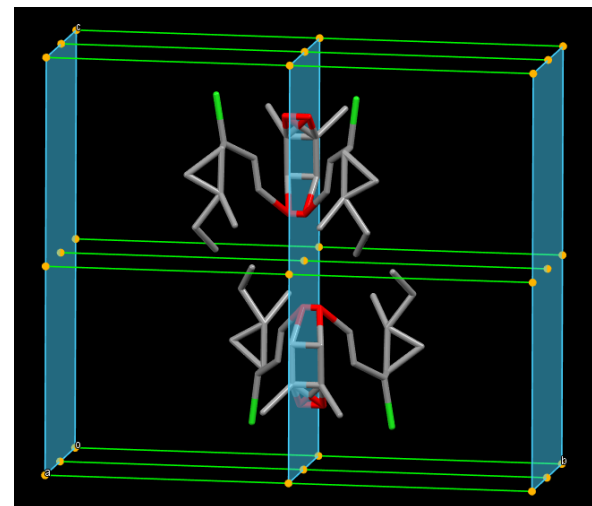
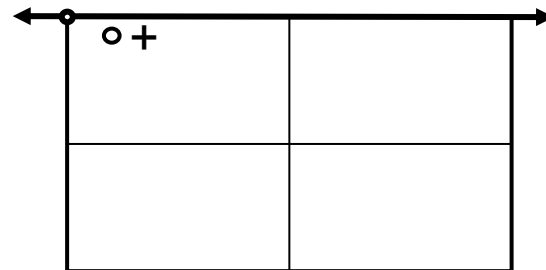
Przykład 3. Wykonanie na tablicy

- Przekształcić punkt przez zaznaczone generatory.
- Znaleźć pozostałe elementy symetrii.
- Określić układ krystalograficzny.
- Podać symbol grupy przestrzennej.
- Podać symbol grupy punktowej.
- Podać współrzędne punktów symetrycznie równoważnych.

Rozwiązanie:



Elementy symetrii w 2D.



Elementy symetrii w 3D.

Układ krystalograficzny: jednoskośny

Grupa przestrzenna: $P2/m$

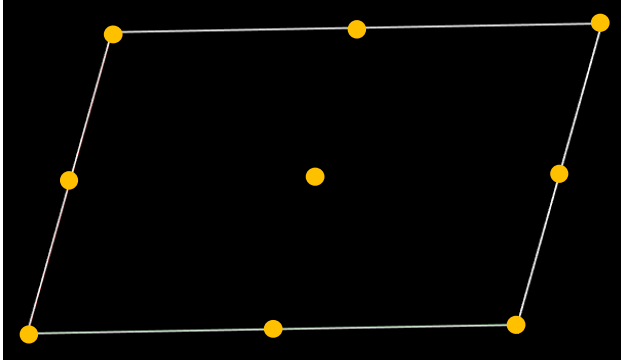
Grupa punktowa: $2/m$

(1) x, y, z

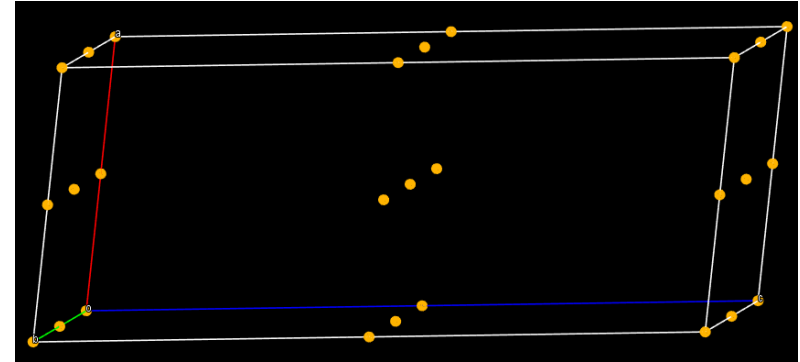
(2) \bar{x}, y, \bar{z}

(3) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$

(4) x, \bar{y}, z



Środki symetrii w 2D.

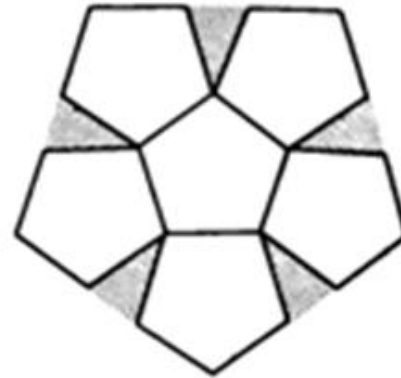
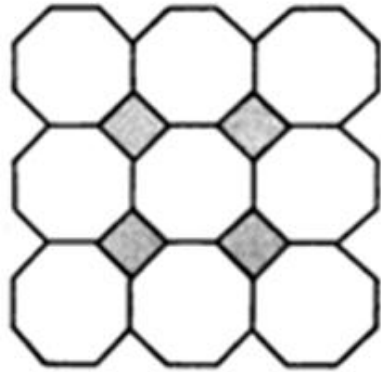


Środki symetrii w 3D.

Krotność osi

Można udowodnić matematycznie, że w kryształach [o budowie translacyjnej](#) występują osie o następującej krotności: jeden, dwa, trzy, cztery oraz sześć.

Dowód popularnonaukowy: nie jest możliwe odtworzenie sieci kryształu (tzn. szczelne wypełnienie jej komórkami elementarnymi) za pomocą komórek zawierających oś ośmiokrotną oraz za pomocą komórek zawierających oś pięciokrotną.



Niezależna część komórki elementarnej

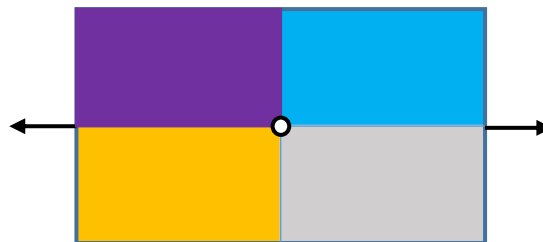
Definicja:

Niezależna część komórki elementarnej (ang. *asymmetric unit*) jest to taki jej fragment, który przekształcony przez twórcze elementy symetrii i powielony zgodnie z typem sieci Bravais odtworzy całą komórkę elementarną.

Zatem jeśli znana jest zawartość niezależnej części komórki elementarnej oraz symbol grupy przestrzennej, to znana jest również zawartość całej komórki elementarnej.

Przykład:

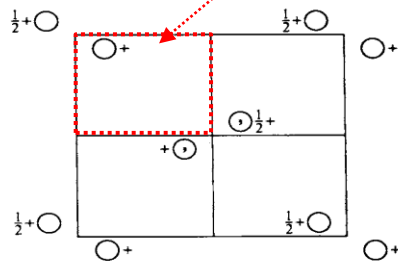
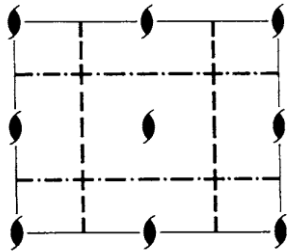
- W grupie P2/m występuje oś dwukrotna właściwa równoległa do kierunku Y, płaszczyzna zwierciadlana prostopadła do kierunku Y oraz środek symetrii. Każde dwa elementy symetrii spośród wymienionych są dobrym zestawem twórczych elementów symetrii, gdyż z ich istnienia wynika istnienie trzeciego elementu symetrii.
- Niezależna część komórki elementarnej stanowi tu $\frac{1}{4}$ całej komórki i została zaznaczona kolorem fioletowym. W wyniku działania generatorów otrzymamy:
 - fragment szary wskutek inwersji,
 - fragment żółty i niebieski wskutek obrotu.
- Komórka jest typu P, w związku z czym nie występują węzły centrujące i nie trzeba dokonywać powielenia zgodnie z typem sieci Bravais.



Niezależna część komórki elementarnej – cd.

$Pna2_1$

Orthorhombic



Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq 1$

Niezależna część komórki elementarnej:

od 0 do $\frac{1}{2}$ wzdłuż osi X,

od 0 do $\frac{1}{2}$ wzdłuż osi Y,

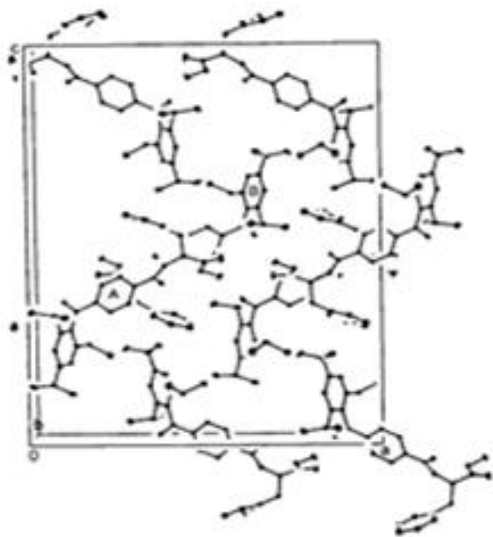
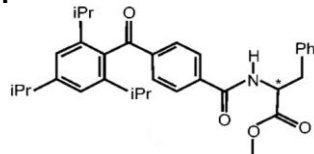
od 0 do 1 wzdłuż osi Z.

Jak można zauważyć, zawartość niezależnej części komórki elementarnej jest oznaczana punktem (kółeczko oraz + przy nim).

W całej komórce elementarnej w tej grupie przestrzennej znajdują się 4 punkty symetrycznie równoważne.

Niezależna część komórki elementarnej – cd.

Poniżej przedstawiona jest komórka elementarna kryształu z grupy przestrzennej $Pna2_1$ związku o następującym wzorze chemicznym:



Liczba cząsteczek w komórce elementarnej: $Z=8$

Liczba cząsteczek w niezależnej części komórki elementarnej: $Z'=2$
(jeden punkt symbolizuje dwie cząsteczki).

Cząsteczki w niezależnej części komórki elementarnej nie są związane ze sobą symetrią. Oznacza to, że mają nieco różną geometrię i nieco odmienne otoczenie. Z tego powodu mogą mieć nieco odmienne właściwości, np. mogą z nieco odmienną szybkością ulegać reakcji fotochemicznej.

Zawartość niezależnej części komórki elementarnej jest nazywana wg nomenklatury w języku polskim **jednostką asymetryczną**.

Krystalograficzne bazy danych

Informacje o strukturach krystalicznych znajdują się w krystalograficznych bazach danych. Poniżej wymieniono bazy najbardziej popularne.

Związki	Baza danych	L – potrzebna licencja
Metale	CRYSTMET	L
Związki nieorganiczne	ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)	L
Związki organiczne i metalo- organiczne	CSD (Cambridge Structural Database)	L
Węglowodory	CarbBank	
Lipidy	LIPIDAT	
Białka	PDB (Protein Data Bank)	
Kwasy nukleinowe	NDB (Nucleic Acid Database)	