Symetria zbiorów nieskończonych

(symetria wewnętrzna kryształów)

- Nieskończoność sieci przestrzennej
- Zależności pomiędzy stałymi sieciowymi (parametrami komórki elementarnej) w układach krystalograficznych, wraz z uzasadnieniem
- Rodzaje komórek elementarnych: P, A, B, C, F, I
- Komórki Bravais
- Złożone elementy symetrii: płaszczyzny poślizgu, osie śrubowe
- Grupy przestrzenne: definicja, zasady tworzenia symboli
- Związek między symbolem grupy przestrzennej i symbolem grupy punktowej

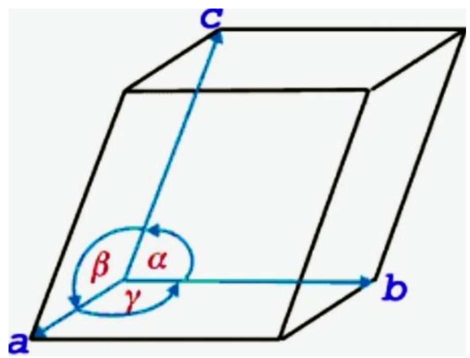
Symetria zbiorów nieskończonych

- Do tej pory: symetria zbiorów skończonych (kryształ w swej budowie zewnętrznej posiadał skończoną liczbę elementów symetrii i skończoną liczbę ścian).
- Dziś: symetria zbiorów nieskończonych.

  Sieć przestrzenną kryształu często traktuje się jako nieskończoną:

  kryształ 1x1x1 mm^3; długość wektorów translacji 10 Å → 10^{18} węzłów.

Definicja:
Komórka elementarna - równoległościan, który powielany translacyjnie odtworzy całą sieć kryształu.



Krawędzie a, b, c (a_0, b_0, c_0) oraz kąty miedzy krawędziami α, β, γ.
Stałe sieciowe, inaczej: parametry komórki elementarnej (ang. cell constants, cell parameters).

Krawędzie wyznaczają kierunki osi krystalograficznych X, Y, Z ($\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$).

Zależności pomiędzy stałymi sieciowymi

Układ trójskośny

Elementy symetrii występujące w układzie nie narzucają żadnych relacji pomiędzy stałymi sieciowymi, zatem wartości stałych są dowolne.

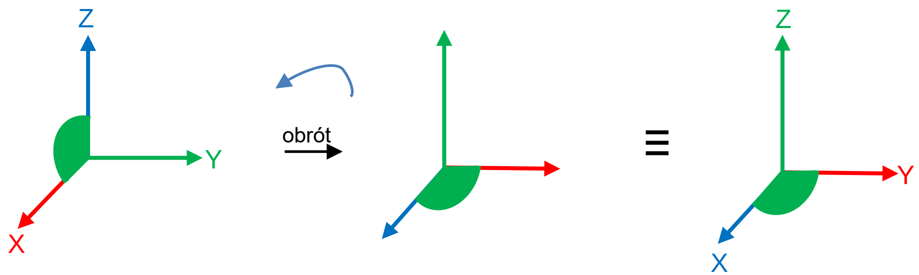
$a \neq b \neq c \neq a \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \alpha \quad (\alpha,\beta,\gamma \neq 90°)$

Układ jednoskośny

Elementy symetrii występujące w układzie narzucają następujące relacje (można to udowodnić):

Pierwsza konwencja (częstsza): $a \neq b \neq c \neq a \quad \alpha = \gamma = 90°,\ \beta \neq 90°$

Druga konwencja (rzadsza): $a \neq b \neq c \neq a \quad \alpha = \beta = 90°,\ \gamma \neq 90°$



Można wykazać, że w układzie jednoskośnym oś dwukrotna jest położona tylko równolegle do kierunku znajdującego się naprzeciwko kąta nieprostego, tzn. równolegle do **Y** w pierwszej konwencji albo równolegle do **Z** w drugiej konwencji.

Można wykazać, że w układzie jednoskośnym płaszczyzna symetrii może być położona tylko prostopadle do kierunku znajdującego się naprzeciwko kąta nieprostego, tzn. prostopadle do **Y** w pierwszej konwencji albo prostopadle do **Z** w drugiej konwencji.

Układ rombowy

Z wykładu o grupach punktowych wiemy, że układ jest prostokątny, co jest konsekwencją elementów symetrii oraz że osie X, Y, Z nie są swoimi wzajemnymi obrazami.

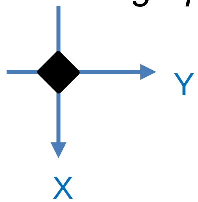
$a \neq b \neq c \neq a \quad \alpha = \beta = \gamma = 90°$

Zależności pomiędzy stałymi sieciowymi – cd.

Układ tetragonalny

*Charakteryzuje go oś czterokrotna równoległa do osi **Z**, czego konsekwencją jest, że osie **X** i **Y** są symetrycznie równoważne. Ponadto z wykładu o grupach punktowych wiemy, że układ jest prostokątny, co jest konsekwencją osi czterokrotnej. Zatem:*

$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90°$



Układ regularny

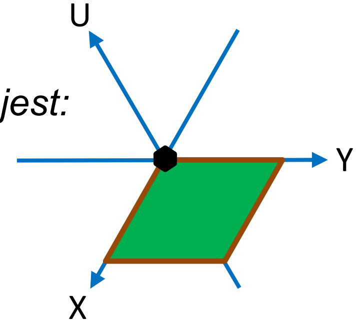
*Osie **X**, **Y** i **Z** są symetrycznie równoważne. Ponadto z wykładu o grupach punktowych wiemy, że układ jest prostokątny Zatem:*

$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90°$

Układ heksagonalny

Konsekwencją osi sześciokrotnej (elementu symetrii charakterystycznego dla tego układu) jest:

$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = 90° \quad \gamma = 120°$

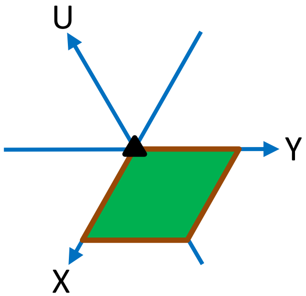


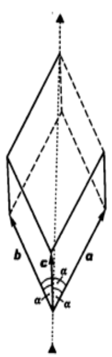
Układ trygonalny

Konsekwencją osi trójkrotnej (elementu symetrii charakterystycznego dla tego układu) jest:

Pierwsza konwencja: $a = b \neq c \quad \alpha = \beta = 90° \quad \gamma = 120°$

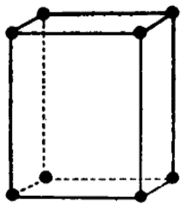
Druga konwencja: $a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma \neq 90°$ (jest to komórka o kształcie romboedru, zwana romboedryczną)



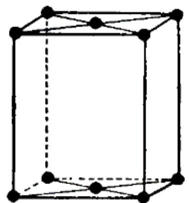


Położenie węzłów w komórkach elementarnych

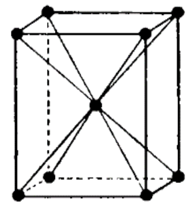
Można udowodnić, że w kryształach o budowie translacyjnej istnieją jedynie następujące komórki elementarne:



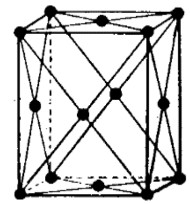
P



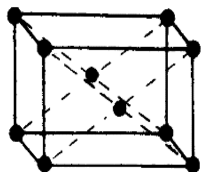
C



I



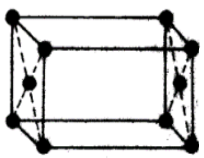
F



A

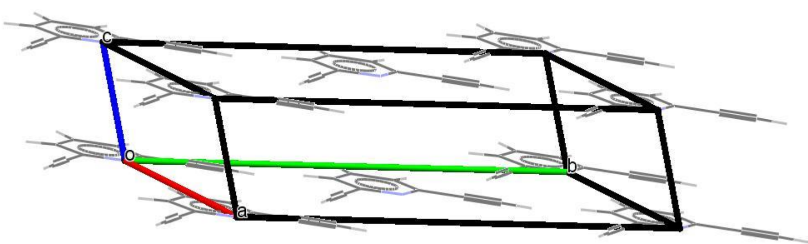
W komórce A, B oraz C węzły znajdują się w narożach

i na środku ścian przecinających odpowiednio osie X, Y oraz Z.



B

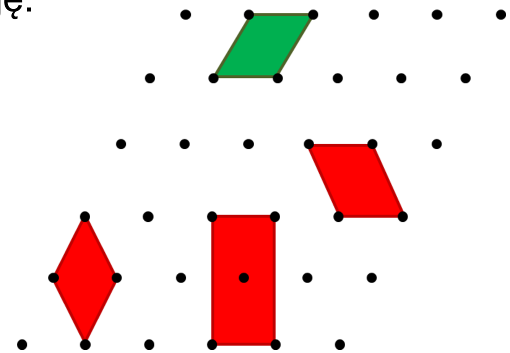
Wszystkie węzły są równocenne, tzn. mają identyczne otoczenie.



Przykład komórki C

Konwencjonalny wybór komórki elementarnej

Komórkę elementarną w danym krysztale można wybrać na wiele sposobów, ale tylko jeden z wyborów spełnia konwencję.



W niniejszej sieci komórka konwencjonalna została zaznaczona kolorem zielonym.

W układach krystalograficznych istnieje w sumie 14 konwencjonalnych komórek elementarnych zwanych **komórkami Bravais**:

Układ	*Komórka*
Trójskośny	P
Jednoskośny	P, C
Rombowy	P, A (B, C), F, I
Tetragonalny	P, I
Heksagonalny	P
Trygonalny	P (lub o kształcie romboedru oznaczana jako R)
Regularny	P, I, F

Złożone elementy symetrii: płaszczyzny poślizgu

Definicja:

Operacja odbicia w płaszczyźnie poślizgu składa się z dwóch operacji:

- odbicia w płaszczyźnie zwierciadlanej oraz
- translacji (przesunięcia) o pewien wektor równoległy do płaszczyzny zależny od rodzaju płaszczyzny.

Kolejność tych dwóch operacji jest dowolna.

Obraz motywu wyjściowego uzyskuje się po wykonaniu drugiej operacji.

Rodzaje płaszczyzn poślizgu (ślizgu, ślizgowych):

- płaszczyzna a
- płaszczyzna b
- płaszczyzna c
- płaszczyzna n
- płaszczyzna d (w kryształach o wysokiej symetrii)

Płaszczyzny poślizgu – cd.

Płaszczyzna a

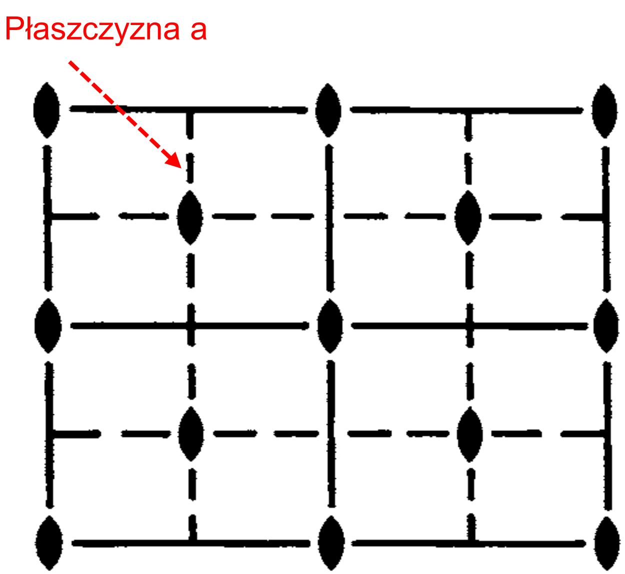
Translacja równoległa do osi X o wektor 1/2$\vec{a}$. (Długość wektora $\vec{a}$ jest równa długości krawędzi komórki elementarnej *a*).

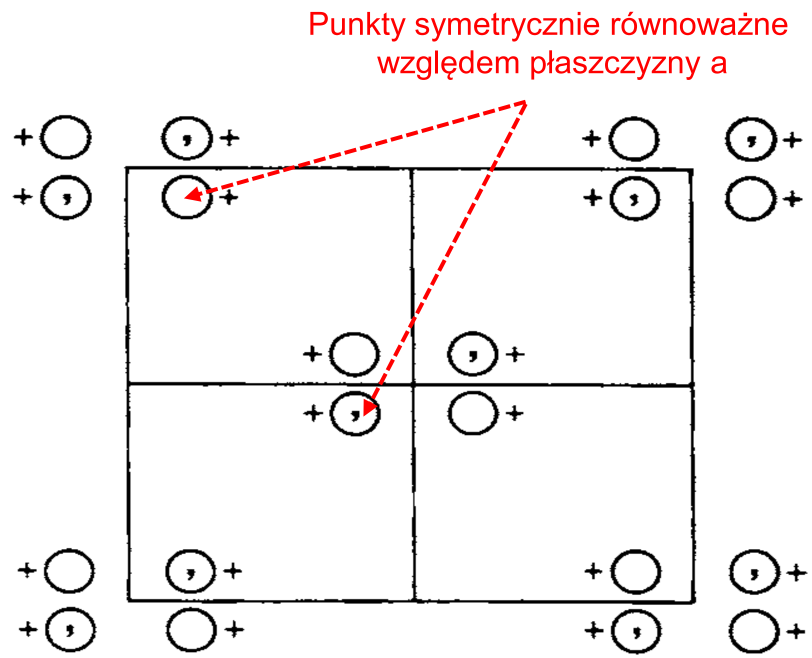
Symbol graficzny płaszczyzny a dla rzutów konwencjonalnych (tzn. wzdłuż osi Z na płaszczyznę XY):

- - - -   dla płaszczyzny typu a prostopadłej do płaszczyzny projekcji

oraz

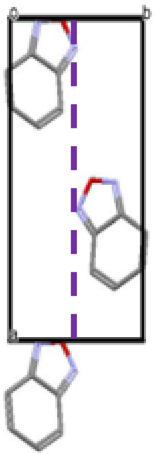
dla płaszczyzny typu a równoległej do płaszczyzny projekcji.



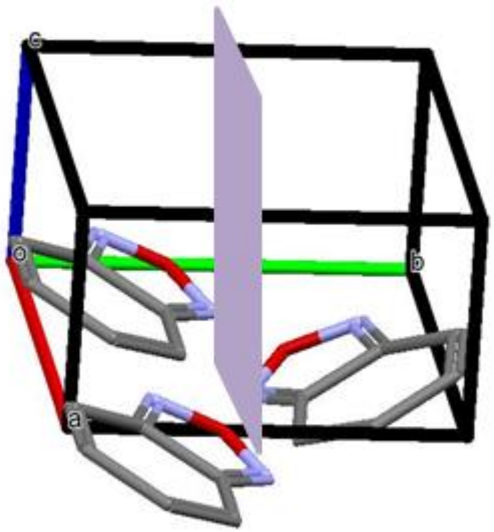


+ oznacza, że trzecia współrzędna punktu wynosi +z

Płaszczyzny poślizgu – cd.

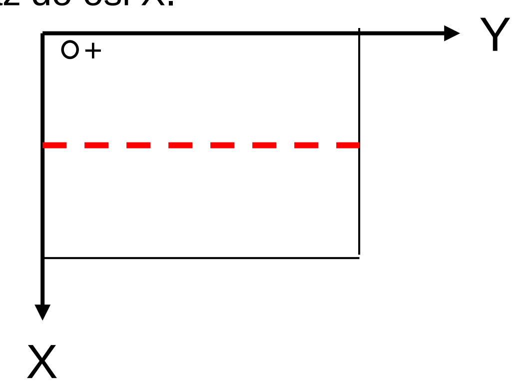


Konwencjonalna projekcja



Cząsteczki połączone płaszczyzną typu a.
Dwie z tych cząsteczek są translacyjnie równoważne.

- Czy może istnieć płaszczyzna <u>typu a</u> prostopadle do osi X (i równoległa do płaszczyzny YZ)?
  <u>Nie</u>, ponieważ nie jest możliwe wykonanie translacji o wektor równoległy równocześnie do takiej płaszczyzny poślizgu oraz do osi X.

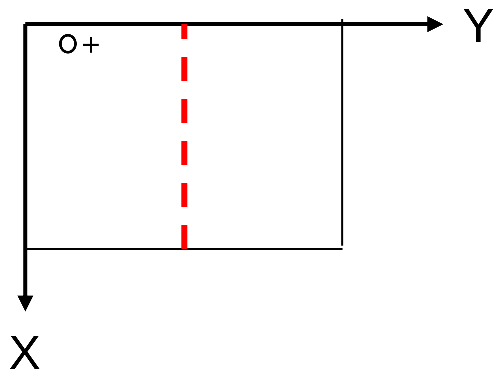


+ oznacza, że trzecia współrzędna punktu wynosi +z

CSD, refcod BEOXAZ

Płaszczyzny poślizgu – cd.

- Czy może istnieć płaszczyzna typu a prostopadle do osi Y (i równoległa do płaszczyzny XZ)?
  Tak, ponieważ jest możliwe wykonanie translacji o wektor równoległy równocześnie do takiej płaszczyzny poślizgu oraz do osi X.



- Czy może istnieć płaszczyzna typu a prostopadle do osi Z (i równoległa do płaszczyzny XY)?
  Tak, ponieważ jest możliwe wykonanie translacji o wektor równoległy równocześnie do takiej płaszczyzny poślizgu oraz do osi X.

Płaszczyzny poślizgu – cd.

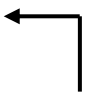
Płaszczyzna b

Translacja równoległa do osi Y o wektor $1/2\vec{b}$.

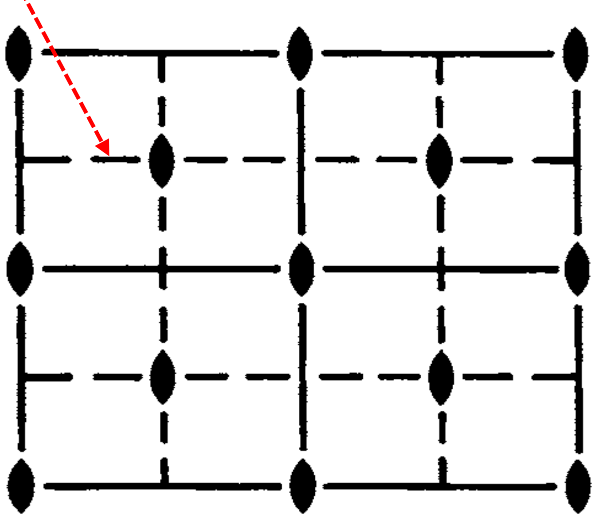
Symbol graficzny płaszczyzny b dla rzutów konwencjonalnych (tzn. wzdłuż osi Z na płaszczyznę XY):

- - - dla płaszczyzny typu b prostopadłej do płaszczyzny projekcji (taki jak dla płaszczyzny a)

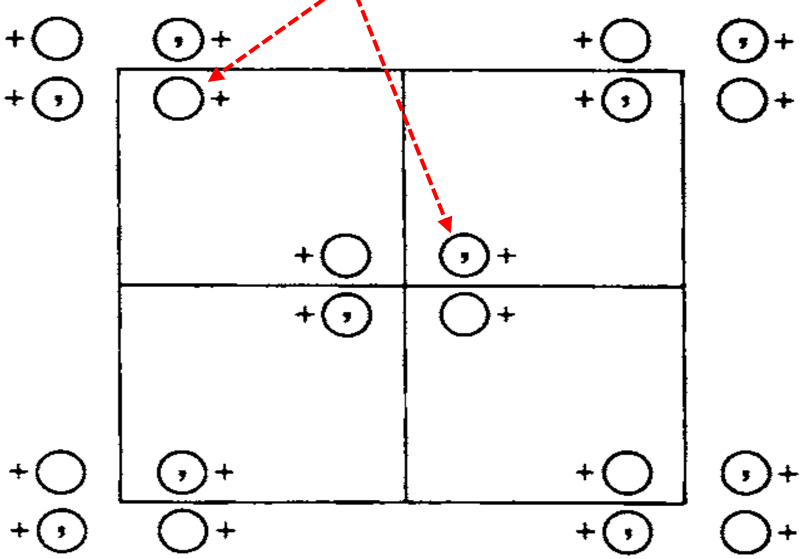
oraz

 dla płaszczyzny typu b równoległej do płaszczyzny projekcji.

Płaszczyzna b

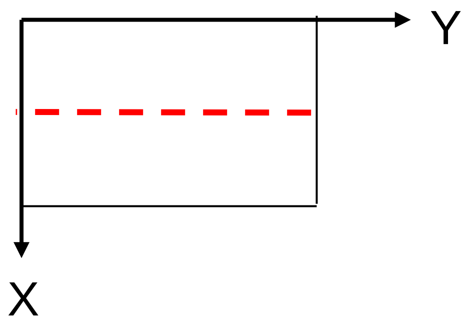


Punkty symetrycznie równoważne względem płaszczyzny b

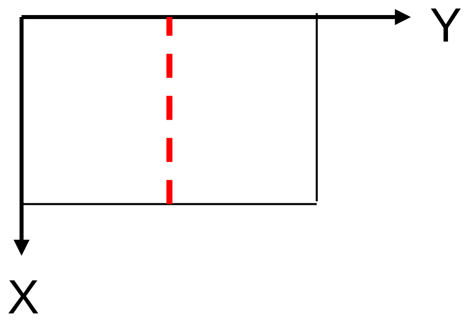


Płaszczyzny poślizgu – cd.

- Czy może istnieć płaszczyzna typu b prostopadle do osi X (i równoległa do płaszczyzny *YZ*)?
  Tak, ponieważ jest możliwe wykonanie translacji o wektor równoległy równocześnie do takiej płaszczyzny poślizgu oraz do osi Y.



- Czy może istnieć płaszczyzna typu b prostopadle do osi Y (i równoległa do płaszczyzny XZ)?
  Nie, ponieważ nie jest możliwe wykonanie translacji o wektor równoległy równocześnie do takiej płaszczyzny poślizgu oraz do osi Y.



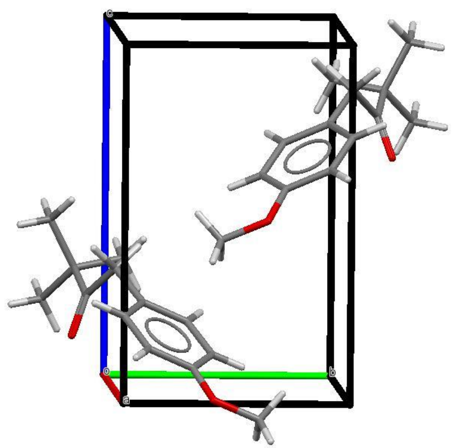
- Czy może istnieć płaszczyzna typu b prostopadle do osi Z (i równoległa do płaszczyzny XY)?
  Tak, ponieważ jest możliwe wykonanie translacji o wektor równoległy równocześnie do płaszczyzny poślizgu oraz do osi Y.

Płaszczyzny poślizgu – cd.

Płaszczyzna c

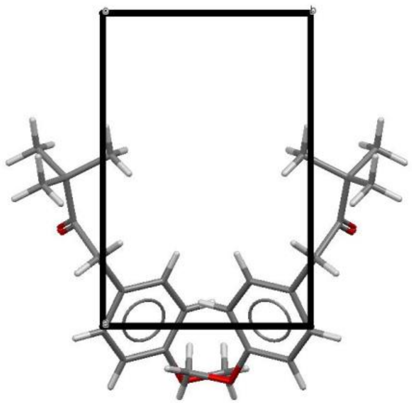
Translacja równoległa do osi Z o wektor $1/2\vec{c}$.

Symbol graficzny płaszczyzny c dla rzutów konwencjonalnych (tzn. wzdłuż osi Z na płaszczyznę XY):
……. dla płaszczyzny typu c prostopadłej do płaszczyzny projekcji
oraz
brak symbolu dla płaszczyzny typu c równoległej do płaszczyzny projekcji
(nie istnieje taka płaszczyzna, ponieważ nie jest możliwe wykonanie translacji o wektor równoległy równocześnie do takiej płaszczyzny poślizgu oraz równolegle do osi Z).



Cząsteczki połączone płaszczyzną typu c.

Oś ***X*** – kolor czerwony
Oś ***Y*** – kolor zielony
Oś ***Z*** – kolor niebieski



Cząsteczki połączone płaszczyzną typu c.
Projekcja konwencjonalna.

CSD, refcod ABOPOW

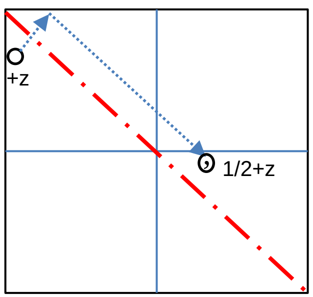
Płaszczyzny poślizgu – cd.

Płaszczyzna n

Po odbiciu zwierciadlanym wykonuje się dwie translacje połówkowe równoległe do płaszczyzny:

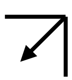
- dla n równoległej do XY: o wektor $1/2\vec{a} + 1/2\vec{b}$
- dla n równoległej do XZ: o wektor $1/2\vec{a} + 1/2\vec{c}$
- dla n równoległej do YZ: o wektor $1/2\vec{b} + 1/2\vec{c}$
- dla n prostopadłej do kierunku przekątnej podstawy komórki elementarnej:

  o wektor $1/2\vec{a} + 1/2\vec{b}$ (połowa przekątnej podstawy komórki) i o $1/2\vec{c}$, zatem o wektor $1/2\vec{a} + 1/2\vec{b} + 1/2\vec{c}$.



Symbol graficzny płaszczyzny n dla rzutów konwencjonalnych:

- . - . - dla płaszczyzny typu n prostopadłej do płaszczyzny projekcji

 dla płaszczyzny typu n równoległej do płaszczyzny projekcji

Płaszczyzna d

Działa podobnie jak płaszczyzna n, ale translacje są o wektory dwukrotnie krótsze niż w przypadku płaszczyzny n.

Złożone elementy symetrii: osie śrubowe

Definicja:

Obrót wokół osi śrubowej jest złożeniem dwóch operacji symetrii:

- obrotu wokół osi właściwej zgodnie z krotnością osi śrubowej
- translacji (przesunięcia) o pewien wektor równoległy do osi zależny od rodzaju osi.

Kolejność tych dwóch operacji jest dowolna.

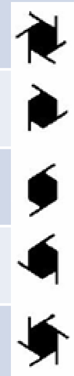
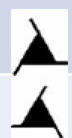
Obraz motywu wyjściowego uzyskuje się po wykonaniu drugiej operacji.

Istnieje wiele rodzajów osi śrubowych.

Obrót wokół każdej osi śrubowej może być wytłumaczona na 4 sposoby.

Proponuję sposób, w którym motyw jest przesuwany w dół osi (w stronę malejących współrzędnych).

To bardzo ważne założenie.

Osie śrubowe	Symbol cyfrowy	Symbol graficzny	Przesunięcie	Rotacja
sześciokrotne	6_1		1/6T	+
	6_2		2/6T	+
	6_3		3/6T	+ lub -
	6_4		2/6T	-
	6_5		1/6T	-
czterokrotne	4_1		1/4T	+
	4_2		2/4T	+ lub -
	4_3		1/4T	-
trójkrotne	3_1		1/3T	+
	3_2		1/3T	-
dwukrotna	2_1		1/2T	+ lub -
		 (dla osi równoległej do płaszczyzny projekcji)		

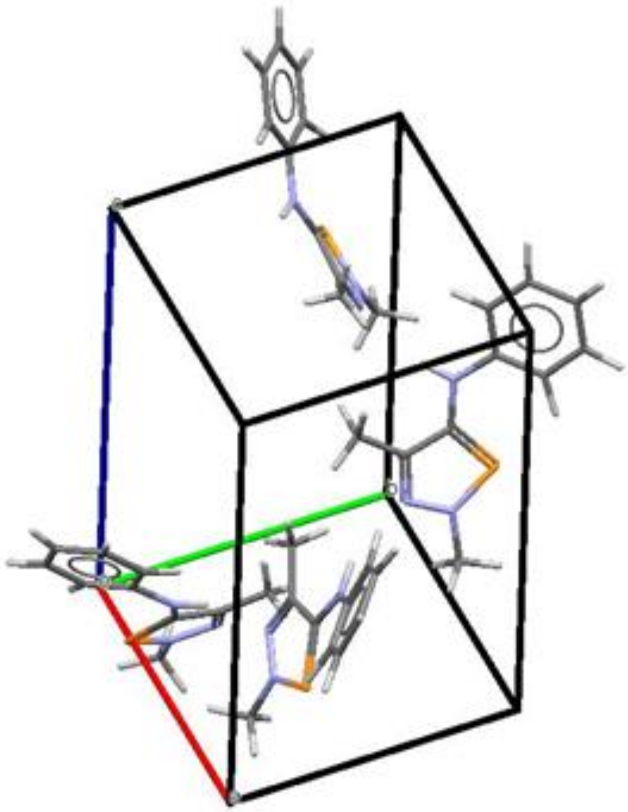
T : wektor translacji, jego długość jest równa długości krawędzi komórki elementarnej
+ : obrót zgodnie z ruchem wskazówek zegara
- : obrót przeciwnie do ruchu wskazówek zegara

Symbol osi 2 równoległej do płaszczyzny projekcji:

Osie 3_1 i 3_2 różnią się tylko kierunkiem obrotu.
Osie 4_1 i 4_3 różnią się tylko kierunkiem obrotu.
Osie 6_1 i 6_5 różnią się tylko kierunkiem obrotu.
Osie 6_2 i 6_4 różnią się tylko kierunkiem obrotu.
Osie różniące się tylko kierunkiem obrotu nazywane są enancjomorficznymi.

4_1

Cząsteczki ułożone wokół osi 4_1 równoległej do Z:
obrót zgodnie z ruchem wskazówek zegara, przesunięcie w dół osi.



Oś ***X*** – kolor czerwony
Oś ***Y*** – kolor zielony
Oś ***Z*** – kolor niebieski

Grupy przestrzenne

Definicja:

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.
2. Za pomocą rzutu komórki elementarnej z zaznaczonymi elementami symetrii.
3. Za pomocą punktów symetrycznie równoważnych.

   (Dygresja: wśród punktów symetrycznie równoważnych nie ma punktów translacyjnie równoważnych.)

Symbole międzynarodowe grup przestrzennych

Na pierwszym miejscu symbolu grupy przestrzennej podaje się typ sieci Bravais. Na kolejnych miejscach, w kolejności jak dla grup punktowych, podaje się twórcze elementy symetrii.

Np. Pna2_1 z układu rombowego:

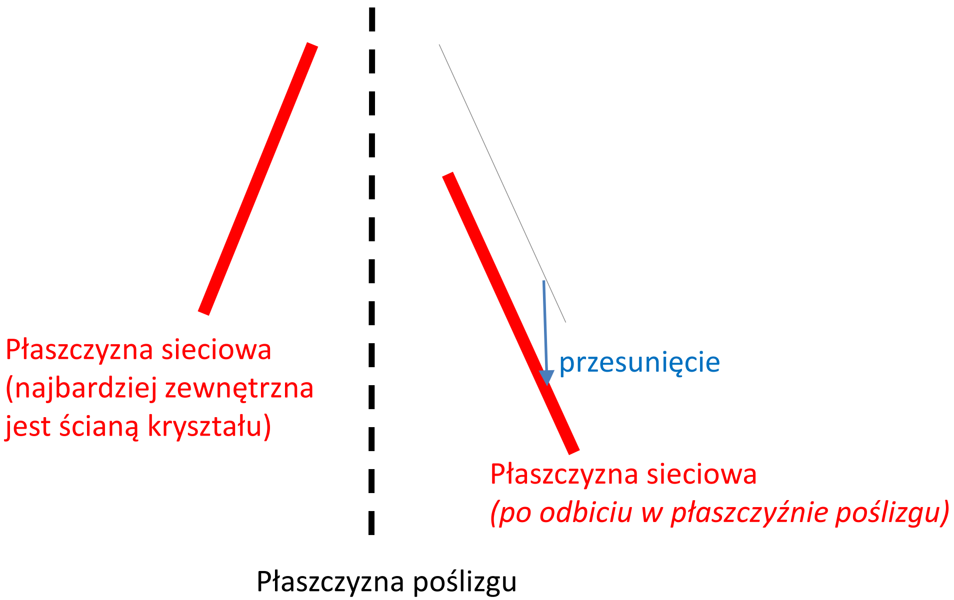
komórka elementarna jest typu P, prostopadle do kierunku X występuje płaszczyzna poślizgu n, prostopadle do Y płaszczyzna a i równolegle do kierunku Z oś śrubowa 2_1.

Reguły dodatkowe:

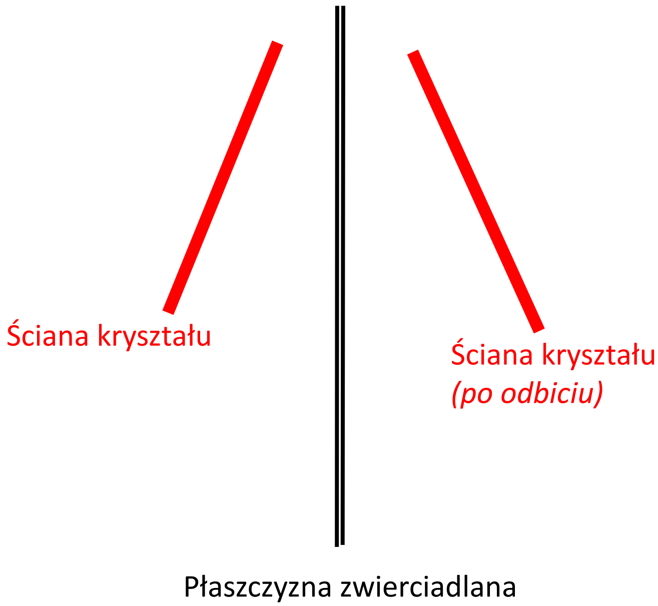
1. Jeżeli równolegle do siebie występują płaszczyzna zwierciadlana i płaszczyzna poślizgu, to w symbolu umieszcza się płaszczyznę zwierciadlaną.
2. Jeżeli równolegle do siebie istnieją dwie płaszczyzny poślizgu, to to w symbolu umieszcza się płaszczyznę o mniejszej liczbie składowych translacyjnych (np. płaszczyznę c, a nie płaszczyznę n).
3. Jeżeli równolegle do siebie występują osie właściwe i śrubowe, to w symbolu podaje się oś o wyższej krotności (np. 4_2, a nie 2).
4. Jeżeli kierunek, którego symetria powinna być opisana jest asymetryczny, to w symbolu umieszcza się 1 (np. P3m1).

Związek między symbolem grupy przestrzennej a symbolem grupy punktowej

Budowa wewnętrzna kryształu



Budowa zewnętrzna kryształu



Na rysunku widzimy płaszczyznę poślizgu wewnątrz kryształu oraz płaszczyznę sieciową tzn. płaszczyznę obsadzoną węzłami. Najbardziej zewnętrzna płaszczyzna sieciowa jest ścianą kryształu.
Zaznaczono obraz tej ściany po odbiciu w płaszczyźnie poślizgu. Przesunięcie jest bardzo małe: rzędu 10 Å lub czasem 100 Å. Tak małe przesunięcie nie jest widoczne nawet pod mikroskopem. Dlatego w budowie zewnętrznej widzimy tylko płaszczyznę zwierciadlaną (bez przesunięcia).

Analogiczne tłumaczenie można zastosować w przypadku osi śrubowych: ze względu na małą wartość przesunięcia oś śrubowa w budowie zewnętrznej przejawia się jako oś właściwa o tej samej krotności jak oś śrubowa.

Związek między symbolem grupy przestrzennej a symbolem grupy punktowej – cd.

Biorąc pod uwagę, że:

- płaszczyzny poślizgu w budowie zewnętrznej kryształu przejawiają się jako płaszczyzny zwierciadlane
- osie śrubowe w budowie zewnętrznej kryształu przejawiają się jako osie właściwe o tej samej krotności
- w budowie zewnętrznej nie widać typu sieci Bravais

obowiązuje następujące przejście od symbolu grupy przestrzennej do symbolu grupy punktowej, np.:

$P2_1/c \rightarrow 2/m$

$P2_12_12_1 \rightarrow 222$

$I4_1/amd \rightarrow 4/mmm$

$P4_2bc \rightarrow 4mm$

$P6_3cm \rightarrow 6mm$