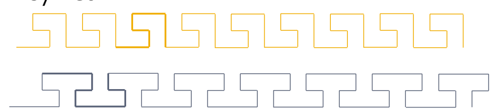
Wykład trzeci

Krystalografia

Translacja jako operacja symetrii

W obrębie figur nieskończonych przesunięcie (translację) można traktować jako operację symetrii



Jest tak *np*. w szlakach ornamentacyjnych (bordiurach) i sieciach kryształów polimerów

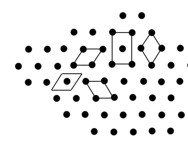
Symetria sieci translacyjnej

- W przypadku idealnej sieci kryształu mamy do czynienia z obiektem nieskończonym
- Oprócz symetrii punktowej mamy powtarzanie się tego samego motywu przy przejściu z jednej komórki elementarnej do drugiej, co odpowiada przesunięciu w przestrzeni czyli ***translacji***.
- Czasami jako komórkę elementarną wybieramy wielościan zawierający węzły nie tylko w narożnikach, ale pośrodku ścian lub w środku wielościanu. Takie komórki elementarne nazywamy komórkami centrowanymi.

Wybór komórki elementarnej

wg A. Bravais, połowa XIX wieku

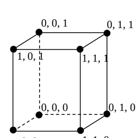
- wybieramy komórkę
  - najprostszą
  - najmniejszą
  - o najwyższej symetrii



- Komórki
  - prymitywne: węzły jedynie na narożach
  - centrowane: węzły również na ścianach lub w środku komórki

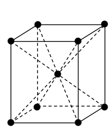
Sieci Bravais

- Prymitywna ***P***
  - baza (0, 0, 0)
  - objętość równa objętości jednego węzła



- Wewnętrznie centrowana ***I***

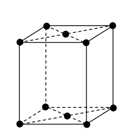
  (niem. *Innercentrierte*)
  - baza (0,0,0) i (½, ½, ½)
  - $V_I = 2 V_P$, Z = 2



Centrowane sieci Bravais

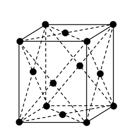
- Dwustronnie centrowana ***C***
  - baza (0, 0, 0), (½, ½, 0)
  - $V_C = 2 V_P$, Z = 2

  (lub odpowiednio ***A*** czy ***B***)



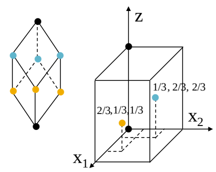
- Ściennie centrowana ***F***

  (ang. *face-centered*)
  - baza (0,0,0), (½ , ½, 0) (½ , 0, ½) i (0, ½, ½)
  - $V_F = 4 V_P$, Z = 4

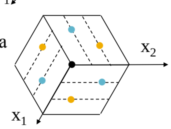


Centrowane sieci Bravais

- Romboedryczna **R**
  - baza (0, 0, 0) wsp. romboedryczne, Z=1
  - baza (0,0,0), (2/3, 1/3, 1/3) i (1/3, 2/3, 2/3) $V_H = 3\ V_R$, $Z = 3$ współrzędne heksagonalne



Rzut z góry na trzy przyległe komórki

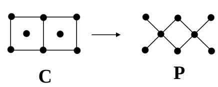


Typy dozwolonych centrowań
w poszczególnych układach krystalograficznych

Układ	Typ centrowania
trójskośny	***P***
jednoskośny	***P, C***
rombowy	***P, C, A, B, I, F***
tetragonalny	***P, I***
heksagonalny	***P, R***
regularny	***P, I, F***

Przejście między sieciami Bravais

Przejście od komórki *C* do *P* w układzie tetragonalnym



W układzie regularnym nie występują centrowania typu *A*, *B*, *C*, gdyż naruszałyby symetrię

Grupy przestrzenne symetrii

- Połączenie translacji ze znanymi nam już operacjami symetrii **grup punktowych** prowadzi do pojęcia **grup przestrzennych** symetrii. Powstają nowe operacje symetrii.
- Płaszczyzna symetrii + translacja || do płaszczyzny= **płaszczyzna poślizgu** (*ang. glide plane*)
- Oś obrotu + translacja wzdłuż osi = **oś śrubowa** (*ang. screw axis*)

Reprezentacje macierzowe

- Operację symetrii z translacją można zapisać jako
  - kod symetrii „symmcode" lub
  - jako macierz trójwymiarową + dodanie wektora translacji **r**′ = **Ar** + **t** albo
  - łącznie jako mnożenie przez macierz czterowymiarową **r**′ = **Br**.
- Przykład: operacja obrotu śrubowego 4_1: symmcode: (-y, x, z+1/4).

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1/4 \end{bmatrix}$$

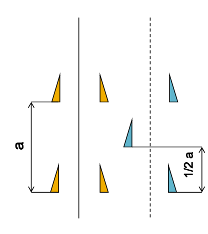
$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1/4 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{bmatrix}$$

Można to wykorzystać do generowania operacji złożonych

Płaszczyzny poślizgu

Translacja występuje zawsze równolegle do płaszczyzny symetrii.

Kierunek poślizgu podaje symbol płaszczyzny (*a*, *b*, *c*, *n*, *d*), położenie płaszczyzny wynika z miejsca w symbolu grupy



Rodzaje płaszczyzn poślizgu

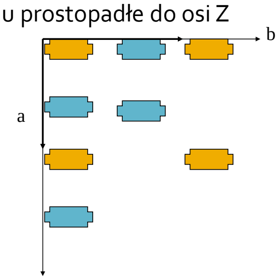
Płaszczyzny poślizgu prostopadłe do osi Z

Płaszczyzna ***a***

Płaszczyzna ***b***

Płaszczyzna ***n***

Płaszczyzna ***d***
przesunięcie
wynosi 1/4 (**a**+**b**)



Oznaczenia płaszczyzn

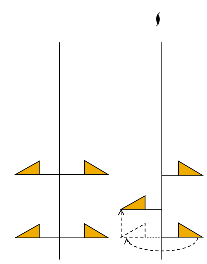
Symbol międzynarodowy	Symbol graficzny	
	⊥ do płaszczyzny rysunku	ǁ do płaszczyzny rysunku
m		
a		
b		
c		
n		
d		3/8 1/8

Przykład działania płaszczyzny *c*

Płaszczyzna *c* w strukturze PPh_3

Osie śrubowe

Osie śrubowe powstają w wyniku sprzężenia osi symetrii z translacją. Przesunięcie wynosi ułamek stałej sieciowej o mianowniku równym krotności osi.



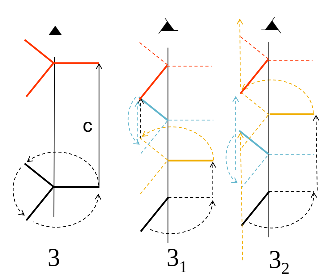
Przykład obecności osi śrubowej w strukturze

Oś 2_1 w strukturze PPh_3

Osie trzykrotne

Osie śrubowe oznaczamy poprzez liczbę z indeksem dolnym.

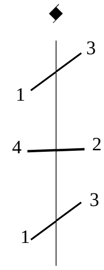
Oś 3_1 jest prawoskrętna a oś 3_2 jest lewoskrętna



Osie czterokrotne

- Oś 4
- Oś 4_1 jest prawa
- Oś 4_2 jest neutralna
- Oś 4_3 jest lewa

Translacja wynosi odpowiednio 1/4, 2/4 i 3/4 stałej sieciowej wzdłuż osi obrotu

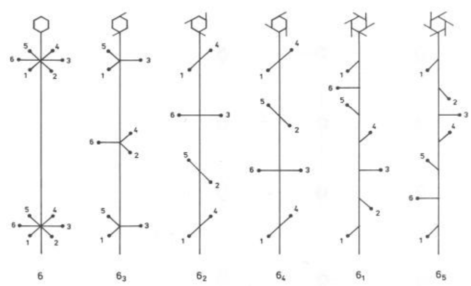


Osie sześciokrotne

Występuje sześć możliwości:

- 6 zwykła,
- 6_1 prawa,
- 6_2 prawa,
- 6_3 neutralna
- 6_4 lewa,
- 6_5 lewa

Osie sześciokrotne



Grupy przestrzenne

Schoenflies i Fiedorow XIX wiek – kombinacja translacji z 32 grupami punktowymi daje 230 grup przestrzennych.

Opisuje je symbol **Hermanna- Mauguina** – składa się z symbolu typu centrowania i notacji grupy symetrii komórki, np.

$P2_1/m$, $Fm\bar{3}m$, $C2/c$, $Pmna$, $Imm2$

Symbolika grup przestrzennych

Pozycje kierunków symetrii w symbolice międzynarodowej – takie same, jak dla symetrii punktowej

Układ	1	2	3	Uwagi
Jednoskośny (lub, dokładniej)	b 1	b	1	
Rombowy	X [100]	Y [010]	Z [001]	
Tetragonalny	Z [001]	X, Y [100] lub [010]	X+Y [110]*	3 pozycja- przekątna podstawy
Heksagonalny	Z [001]	X_1, X_2, X_3 [100]*	X_1-X_2 [1$\bar{1}$0]*	3 pozycja - kierunek 30° od osi X_1
Regularny	X,Y,Z [100]*	X+Y+Z [111]*	X+Y [110]*	2 - przekątna sześcianu, 3 - przekątna podstawy

* intnieją też inne (niewymienione tu) kierunki symetrycznie równoważne

Przykłady grup przestrzennych

- $P2_1/c$ (równoważny symbol $P1\ 2_1/c\ 1$) oznacza sieć prymitywną, jednoskośną i wystepowanie osi 2_1 w kierunku wektora sieciowego ***b*** oraz prostopadłej do niej płaszczyzny ślizgowej *c*. (4 operacje)
- *Pmna* oznacza grupę z układu rombowego z płaszczynami *m*, *n* i *a* prostopadłymi odpowiednio do wektorów sieciowych ***a***, ***b*** i ***c***. (+ osie dwukrotne, w sumie 8 operacji symetrii)
- $P4_32_12$ oznacza grupę z układu tetragonalnego z osią śrubową 4_3 wzdłuż wektora ***c***, oś 2_1 działającą wzdłuż wektora a (oraz b) i oś 2 położoną wzdłuż przekątnej podstawy (kwadratu) (8 operacji)
- $Fm\bar{3}c$ oznacza grupę z układu regularnego, typu *F* - centrowaną na wszystkich ścianach, z płaszczyzną *m* prostopadłą do wektora ***a*** (***b***, ***c*** też), osią trójkrotną inwersyjną $\bar{3}$ po przekątnej sześcianu i płaszczyzną ślizgową *c* prostopadłą do przekątnej podstawy sześcianu (grupa zawiera w sumie 192 operacje symetrii!)

Położenie punktów w komórce elementarnej

- Położenie szczególne
  - punkt leży na płaszczyźnie symetrii
  - punkt leży na osi lub w środku symetrii

  Punkty te nie są powtarzane przez te operacje symetrii (punkty stałe)
- Położenie ogólne
  - punkty, które są powtarzane (zwielokrotniane) przez wszystkie operacje symetrii

Niezależna część komórki elementarnej

Dla odtworzenia zawartości całej komórki elementarnej konieczne jest wyznaczenie tylko jej części, np. ½, ¼ całkowitej liczby atomów (*ang. asymmetric unit*). Całą resztę otrzymamy po zastosowaniu operacji występującej w dane grupie symetrii.

W grupie *P*1 cała komórka stanowi jej część niezależną.

Podsumowanie 1

- Dodanie translacji powoduje
  - powstanie płaszczyzn ślizgowych i osi śrubowych
  - utworzenie z 32 grup punktowych 230 grup przestrzennych
- Translacja wzdłuż osi zawsze wynosi wielokrotność odwrotności krotności osi
- Symetrię w krysztale opisuje 230 grup przestrzennych

Podsumowanie

- Do opisu kryształu wystarcza podanie grupy przestrzennej oraz opis części niezależnej komórki elementarnej
- Symetrię wszystkich grup przestrzennych znaleźć można w tablicach „*International Tables for Crystallography”*
- Elementy symetrii dla każdej struktury pokazuje **program Mercury**
- http://www.ccdc.cam.ac.uk/mercury/