

Wykład 1

Symetria Budowy Kryształów

Ciała krystaliczne i amorficzne

Każda substancja ciekła (z wyjątkiem helu) podczas oziębiania traci swoje własności ciekłe i przechodzi w ciało stałe. Jednakże proces przejścia ze stanu ciekłego w stan stały dla różnych substancji jest różny. Znane są dwa procesy zestalania się cieczy. Pierwszy proces nosi nazwę **krystalizacji** i polega na tym, że w cieczy, oziębionej do określonej temperatury, pojawiają się tzw. centra krystalizacji - drobne kryształki, czyli obszary uporządkowanych i trwale związanych ze sobą cząstek. W warunkach umożliwiających swobodny wzrost, przy dalszym oziębianiu cieczy centra krystalizacji rozrastają się w kryształy, tj. w trójwymiarowe okresowe ułożenia atomów, lub grup atomów.

Dla drugiego procesu zestalanie się cieczy zachodzi wskutek stosunkowo szybkiego zwiększenia lepkości cieczy przy obniżaniu temperatury. Znane są dwa rodzaje tego procesu zestalania się. W niektórych substancjach (lak, воск, smoła i inne) w ogóle nie obserwuje się krystalizacji. Takie substancje nie występują w postaci krystalicznej i noszą nazwę ciał **amorficznych**. Inne substancje, na przykład szkło, są zdolne do krystalizacji. Jednak wskutek szybkiego wzrostu ich lepkości przy obniżaniu temperatury (co powoduje, że ruch cząsteczek konieczny do uformowania się i wzrostu kryształu jest utrudniony) substancja zestala się wcześniej niż nastąpi krystalizacja. Substancje takie nazywamy **szkłopodobnymi**. Substancje szkłopodobne samorzutnie powoli przekształcają się w postać krystaliczną.

Różnica między amorficznymi, szkłopodobnymi i krystalicznymi ciałami nie ogranicza się tylko do osobliwości które występują podczas zestalania się odpowiednich cieczy. Jedną z podstawowych cech ciał krystalicznych jest **anizotropia** ich własności fizycznych, tj. zależność własności fizycznych ciała od kierunku w tym ciele. Na przykład jeżeli umieścimy kryształ w polu elektrycznym kondensatora i będziemy mierzyli prąd elektryczny przepływający przez kryształ przy stałej wartości napięcia na kondensatorze, to zauważymy, że przy obrocie kryształu wokół dowolnej osi wartość prądu elektrycznego zmienia się. Mówimy, że kryształ jest anizotropowy ze względu na przewodnictwo elektryczne. Najbardziej widocznym efektem anizotropii kryształów jest ich wzrost: kryształy przy wzroście nie przyjmują postaci kuli, a mają postać symetrycznego wielościanu.

Anizotropia fizycznych własności kryształów, jak i wiele charakterystycznych cech kryształów, jest uwarunkowana osobliwością ich budowy wewnętrznej. Badaniami anizotropii fizycznych własności kryształów, a dokładniej badaniami zależności między symetrią właściwości fizycznych kryształów, a symetrią struktury kryształów zajmuje się nauka **fizyka kryształów** (lub krystalografia fizyczna albo krystalofizyka). Warto tu podkreślić, że fizyka kryształów nie zajmuje się wartościami liczbowymi odpowiednich właściwości fizycznych i nie odpowiada na pytanie: jak na przykład jest powiązane przewodnictwo elektryczne dla poszczególnych kryształów z ich budową atomową i strukturą wewnętrzną. Znalezieniem odpowiedzi na podobne pytania zajmuje się fizyka ciała stałego. Chociaż “ambicje” fizyki kryształów nie sięgają tak daleko, jak “ambicje” fizyki ciała stałego, fizyka kryształów pozwala otrzymać wiele interesujących wyników o możliwości istnienia różnych zjawisk w kryształach nie rozważając mikroskopowych cech zjawiska.

Z określenia zakresu badań fizyki kryształów widzimy, że podwaliną tej nauki jest krystalografia geometryczna, a szczególnie symetria budowy zewnętrznej formy ciał krystalicznych. W niniejszym rozdziale podaliśmy zwięzły opis podstawowych elementów krystalografii geometrycznej niezbędnych do zrozumienia podstaw fizyki kryształów. Z bardziej szczegółowym omówieniem problemów krystalografii geometrycznej czytelnik może się zapoznać w podręcznikach krystalografii.

Elementy symetrii

Jedną z podstawowych cech ciał krystalicznych jest ich zdolność przyjmowania, w warunkach umożliwiających swobodny wzrost kryształu, postaci symetrycznego wielościanu. Symetria formy kryształów, czyli ich morfologia, jest wyrazem osobliwości ich budowy wewnętrznej i ujawnia się w tym, że wielościan krystaliczny może pokrywać się z sobą za pomocą przekształceń symetrycznych. Każdemu przekształceniu symetrycznemu odpowiada symbol geometryczny, zwany elementem symetrii. Do elementów symetrii wielościanów krystalicznych należą: płaszczyzna symetrii, środek symetrii, oś symetrii, oś inwersyjna.

1. **Płaszczyzna symetrii** (symbol - m) jest to płaszczyzna, dzieląca kryształ na dwie części, które mają się do siebie tak, jak przedmiot do obrazu w zwierciadle płaskim.

2. **Środek symetrii** (symbol - $\bar{1}$) jest to punkt odbicie (inwersja) względem którego wszystkich części wielościanu powodują, że wielościan pokrywa się z sobą. Można powiedzieć, że punkt jest środkiem symetrii kryształu, jeżeli dla każdego dowolnego punktu w

kryształy istnieją równoległe od środka symetrii punkt równoważny, leżący na prostej łączącej te dwa punkty i przechodzącej przez środek symetrii.

3. **Oś symetrii** n - krotna (symbol - n ; $n = 1, 2, \dots$) jest to prosta o tej właściwości, że przy obrocie o kąt $\varphi = (360^\circ/n) \cdot k$ ($k = 1, 2, \dots$) wokół niej wielościan pokrywa się z sobą. Krotnością osi nazywamy liczbę n , która określa ile razy pokrywa się wielościan z sobą podczas obrotu o 360° wokół osi symetrii. Można wykazać, że w kryształach mogą istnieć tylko osie symetrii o krotności 1, 2, 3, 4, 6.

Jeżeli środek symetrii leży na osi symetrii, albo prostopadle do osi symetrii znajduje się oś 2 - krotna lub płaszczyzna symetrii, to oś nosi nazwę **osi dwubiegunowej**. Dla osi dwubiegunowej dwa bieguny osi są symetryczne równoważne: jeżeli na jednym z końców osi dwubiegunowej narysujemy strzałkę skierowaną w stronę jednego bieguna osi, to obecność na osi środka symetrii (lub osi 2 albo płaszczyzny symetrii prostopadłych do osi) pociąga za sobą istnienie drugiej strzałki na drugim końcu osi i skierowanej w stronę drugiego bieguna osi. Dla **osi biegunowej** (albo polarnej) nie istnieją dodatkowe elementy symetrii, które mogą „zmienić” zaznaczony kierunek osi.

4. Oprócz elementów symetrii 1, 2, 3, 4, 6, nazywanych czasem właściwymi w kryształach mogą występować jeszcze pięć osi symetrii, nazywane **inwersyjnymi**. Przekształcenie względem osi inwersyjnej n - krotnej (symbol - \bar{n} , $n = 1, 2, \dots$) zawiera obrót o kąt $\varphi = (360^\circ/n) \cdot k$ ($k = 1, 2, \dots$) wokół prostej (kierunek osi) i odbicie względem środka symetrii leżącego na tej prostej. Kolejność przekształceń (obrót \rightarrow odbicie) może być odwrotna (odbicie \rightarrow obrót). Osi inwersyjne są niezależnymi elementami symetrii. W ogólnym przypadku istnienie w kryształach osi inwersyjnej nie oznacza istnienie w kryształach środka symetrii. Jednokrotna oś inwersyjna pokrywa się ze środkiem symetrii (stąd zgodność symboliki środka symetrii i jednokrotnej osi inwersyjnej). Łatwo sprawdzić, że przekształcenie symetryczne względem osi inwersyjnej dwukrotnej może być zastąpione działaniem płaszczyzny symetrii prostopadłej do tej osi. Spośród wymienionych elementów symetrii niezależnymi więc są tylko 10 elementów symetrii

$$1, 2, 3, 4, 6, \bar{1}, \bar{2}(m), \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}. \quad (1.1)$$

Przekształcenia symetryczne dzielą się na przekształcenia pierwszego i drugiego rodzaju. Do **przekształceń pierwszego rodzaju** należą obroty dookoła osi symetrii właściwych (1, 2, 3, 4, 6). Przekształcenia pierwszego rodzaju zachowują skrętność układu

współrzędnych związanego z kryształem. Natomiast przekształcenia symetrii **drugiego rodzaju** (względem osi inwersyjnych) zmieniają skrętność układu współrzędnych związanego z kryształem: lewoskrętny układ przechodzi w prawoskrętny, a prawoskrętny - w lewoskrętny.

Przekształcenia symetryczne można przedstawić również w sposób analityczny, rozważając przekształcenia osi układu współrzędnych przy działaniu pewnego elementu symetrii. W tym celu obieramy kartezjański układ współrzędnych Ox_1, Ox_2, Ox_3 , sztywne związany z kryształem tak aby element symetrii zawierał początek układu. Gdy kryształ, a więc wybrany układ współrzędnych zostaną poddane działaniu pewnego elementu symetrii, wtedy osie Ox_1, Ox_2, Ox_3 zostaną przekształcone na osie Ox'_1, Ox'_2, Ox'_3 nowego układu współrzędnych. Związki między „nowymi” (Ox'_1, Ox'_2, Ox'_3) i „starymi” (Ox_1, Ox_2, Ox_3) osiami można wyznaczyć przez zestawienie tabelki cosinusów kierunkowych

		„stare” osie		
		Ox_1	Ox_2	Ox_3
„nowe” osie	Ox'_1	$\alpha_{1'1}$	$\alpha_{1'2}$	$\alpha_{1'3}$
	Ox'_2	$\alpha_{2'1}$	$\alpha_{2'2}$	$\alpha_{2'3}$
	Ox'_3	$\alpha_{3'1}$	$\alpha_{3'2}$	$\alpha_{3'3}$

Pierwszy wskaźnik przy α odnosi się do „nowej” osi, drugi - do „starej” osi. Na przykład $\alpha_{2'3}$ jest cosinus kąta między osią Ox'_2 i osią Ox_3 .

Zespół współczynników $\alpha_{i'j}$ ($i', j = 1, 2, 3$) tworzy macierz, którą nazywamy **reprezentacją macierzową danego elementu symetrii**. Każde przekształcenie symetryczne może więc być przedstawiono za pomocą odpowiedniej macierzy symetrii $\alpha_{i'j}$. Postać macierzy reprezentującej dany element symetrii zależy oczywiście od wyboru osi współrzędnych Ox_1, Ox_2, Ox_3 kartezjańskiego układu. Można udowodnić, że dla przekształceń pierwszego rodzaju wyznacznik macierzy $\alpha_{i'j}$ ma wartość 1. Dla przekształceń drugiego rodzaju $\det(\alpha_{i'j}) = -1$.

Grupy punktowe

Symetria w morfologii kryształu może odpowiadać nie tylko jednemu z 10 elementów symetrii (1.1). Istnieją kryształy, symetria zewnętrznej formy których zawiera kilku elementów symetrii (1.1). Udowodniono, że liczba dopuszczalnych kombinacji elementów symetrii (1.1) przechodzących chociażby przez jeden wspólny punkt i odtwarzających symetrię kryształów wynosi 22. W rzeczywistości kombinacji możliwych elementów symetrii więcej (liczba nieskończona), jednak wiele z nich jest wykluczonych, ponieważ doprowadziłyby do nieskończonego powtarzania elementów symetrii. Wyprowadzenie dozwolonych kombinacji (klas) symetrii polega na łączeniu z sobą dwóch albo trzech elementów symetrii (generatorów symetrii), działanie wzajemnie ze sobą (iloczyn przekształceń) których generują wszystkie możliwe elementy symetrii danej klasy. Wyniki iloczynów elementów symetrii otrzymujemy korzystając z następujących twierdzeń.

1. Iloczyn dwóch odbić względem płaszczyzn symetrii m_1 i m_2 jest obrotem o kąt $2\varphi_{12}$ wokół osi wyznaczonej przez przecięcie płaszczyzn m_1 i m_2 ; φ_{12} jest kątem między tymi płaszczyznami.

2. Iloczyn obrotu o kąt α wokół osi symetrii L i odbicia względem płaszczyzny symetrii m_1 , zawierającej oś L , jest odbiciem względem płaszczyzny symetrii m_2 przechodzącej przez tę oś, przy czym płaszczyzny m_1 i m_2 tworzą kąt $(\alpha/2)$.

3. Iloczyn dwóch obrotów o kąt π dookoła przecinających się osi L_a i L_b jest obrotem dookoła osi prostopadłej do L_a i L_b ; kąt obrotu równa się podwojonemu kątowi między tymi osiami.

4. Przecięcie dwóch płaszczyzn symetrii jest osią symetrii. Jest to oś n - krotna, jeżeli kąt między płaszczyznami symetrii wynosi π/n .

5. Jeżeli płaszczyzna symetrii zawiera oś n - krotną, to istnieje $(n-1)$ innych płaszczyzn symetrii.

6. Jeżeli istnieją dwie osie 2 - krotne przecinające się pod kątem π/n , to istnieje prostopadła do nich oś n - krotna.

7. Jeżeli istnieje oś dwukrotna i prostopadła do niej oś n - krotna, to istnieje $(n-1)$ innych osi dwukrotnych.

Rozpatrując zbiór współistniejących elementów symetrii dla dowolnej klasy symetrii zauważymy, że zawiera on w sobie wszystkie iloczyny elementów danej klasy. Własność ta jest

cechą zbiorów, które w matematyce noszą nazwę grup. Przez grupę rozumiemy zbiór elementów G o następujących własnościach.

1. Istnieje operacja „mnożenia” (symbol - \circ), która parze elementów A i B zbioru G przyporządkowuje element C zbioru G , zwany iloczynem

$$A \circ B = C .$$

Iloczynowi przekształceń symetrycznych kryształu względem układu współrzędnych Ox_1, Ox_2, Ox_3 odpowiada zwykle mnożenie odpowiednich macierzy symetrii α_{ij} .

2. Mnożenie jest operacją łączną

$$A \circ (B \circ C) = (A \circ B) \circ C .$$

3. Zbiór G zawiera element jednostkowy E taki że dla każdego elementu A grupy G

$$A \circ E = E \circ A = A .$$

Dla przekształceń symetrycznych kryształów elementem jednostkowym jest obrót o 360° dookoła dowolnego kierunku w kryształach, czyli oś symetrii jednokrotna.

4. Dla każdego elementu grupy A istnieje element grupy A^{-1} (element odwrotny) taki że

$$A \circ A^{-1} = A^{-1} \circ A = E .$$

Dla przekształceń symetrii kryształów, na przykład obrotu o kąt β dookoła osi symetrii w kierunku zgodnym z kierunkiem ruchu wskazówki zegara, elementem odwrotnym będzie obrót o ten sam kąt lecz w kierunku przeciwnym.

Rzędem grupy nazywamy ilość elementów w grupie, a zbiór macierzy symetrii α_{ij} wszystkich elementów symetrii grupy nazywamy macierzową reprezentacją danej grupy. W ogólnym przypadku dla dwóch dowolnych elementów A i B grupy G , $A \circ B \neq B \circ A$. Jeżeli dla każdej pary elementów A i B grupy G , $A \circ B = B \circ A$, to grupa nosi nazwę grupy abelowej. Jeżeli daje się utworzyć grupę z potęg pewnego elementu A grupy

$$\{A, A^2, \dots, A^n = E\} ,$$

to grupę nazywamy grupą cykliczną. Jeżeli spośród elementów danej grupy część elementów grupy wykazuje również cechy grupy, to nazywamy ją wówczas podgrupą.

22 oryginalnych, dozwolonych kombinacji elementów symetrii plus 10 elementów symetrii (1.1) tworzą 32 **grupy punktowe** kryształów. Nazwa ta pochodzi z tego, że dla tych grup istnieje w kryształach co najmniej jeden punkt niezmienny względem przekształceń symetrii grupy.

Układy krystalograficzne

32 grupy punktowe lub klasy krystalograficzne umownie podzielono na 7 układów krystalograficznych ze względu na posiadanie wspólnych cech charakterystycznych:

Tablica 1.1. Układy krystalograficzne, grupy punktowe i ich elementy symetrii

Układ	Symbol grupy	Liczba elementów symetrii								
		m	2	3	4	6	$\bar{1}$	$\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{6}$
trójskośny	1									
	$\bar{1}$						1			
jednoskośny	2		1							
	m	1								
	$2/m$	1	1				1			
rombowy	222		3							
	$mm2$	2	1							
	mmm	3	3				1			
tetragonalny	4		(1)*		1					
	$\bar{4}$		(1)						1	
	$4/m$	1	(1)		1		1		1	
	422		4+	(1)	1					
	$4mm$	4	(2)		1					
	$\bar{4}2m$	2	2+	(1)					1	
$4/mmm$	5	4+	(1)		1		1		1	
trygonalny	3			1						
	$\bar{3}$			(1)			(1)	1		
	32		3	1						
	$3m$	3		1						
$\bar{3}m$	3	3	(1)			(1)	1			
heksagonalny	6		(1)	(1)		1				
	$\bar{6}$	1		(1)						1
	$6/m$	1		(1)	(1)	1	1	1		1
	622		6+	(1)	(1)	1				
	$6mm$	6		(1)	(1)	1				
	$\bar{6}2m$	4		3	(1)					1
$6/mmm$	7	6+	(1)	(1)	1	1	1		1	
regularny	23		3	4						
	$m3$	3		3	(4)		(1)	4		
	432		6+	(3)	4	3				
	$\bar{4}3m$	6		(3)	4					3
	$m3m$	9	6+	(3)	(4)	3		(1)	4	3

*Liczby w nawiasach oznaczają osi które występują zawsze razem z innymi osiami.

1. układ trójskośny - brak elementów symetrii lub istnieje tylko środek symetrii;
2. układ jednoskośny - oś 2 - krotna lub płaszczyzna symetrii;
3. układ rombowy - trzy osie 2 - krotne lub jedna oś 2 - krotna wzdłuż przecięcia dwóch prostopadłych płaszczyzn symetrii;
4. układ tetragonalny – oś 4 albo $\bar{4}$;
5. układ trygonalny – oś 3 albo $\bar{3}$.
6. układ heksagonalny – oś 6 albo $\bar{6}$;
7. układ regularny - cztery osie 3 - krotne ułożone jak przekątne w sześciąnie.

Układy krystalograficzne, odpowiednie grupy punktowe i elementy symetrii poszczególnych grup podane w tablicy 1.1.

Tablica 1.2. Reguły zapisu symbolu międzynarodowego grupy punktowej i wybór osi współrzędnych układów krystalograficznych

Układ krystalograficzny	Położenie w symbole		
	1	2	3
<i>Trójskośny</i>	Jeden symbol odpowiadający dowolnemu kierunkowi w kryształach		
<i>Jednoskośny</i>	jedna oś 2 – krotna albo płaszczyzna symetrii m (oś OZ (lub OY) równoległa do osi 2 – krotnej : $OZ, OY // 2$, lub prostopadła do m : $OZ, OY \perp m$)		
<i>Rombowy</i>	Oś 2 lub m ($OX // 2$ lub $OX \perp m$)	Oś 2 lub m ($OY // 2$ lub $OY \perp m$)	Oś 2 lub m ($OZ // 2$ lub $OZ \perp m$)
<i>Regularny</i>	Oś 2, 4 lub m (osi $OX, OY, OZ // 2$ albo 4, lub osi $OX, OY, OZ \perp m$)	Oś 3 (wzdłuż kierunków [111])	Oś 2 lub m (wzdłuż kierunków [110])
<i>Tetragonalny</i>	Oś 4 ($OZ // 4$)	Oś 2 lub m ($OX, OY // 2$ lub $OX, OY \perp m$)	Oś 2 lub m (wzdłuż kierunków [110])
<i>Heksagonalny i trygonalny *</i>	Oś 6 lub 3 ($OZ // 6$ lub 3)	Oś 2 lub m ($OX, OY, OU // 2$, lub $OX, OY, OU \perp m$)	Oś 2 lub m (wzdłuż kierunków połowiących kąty między dodatnimi i ujemnymi częściami osi OX, OY, OU)

* W układach heksagonalnym i trygonalnym układ krystalograficzny zawiera cztery osie OX, OY, OU i OZ . Trzy osie OX, OY, OU leżą w płaszczyźnie prostopadłej do osi OZ (osi 6 lub 3), tworząc ze sobą kąty 120° .

Reguły określające kolejność zapisu elementów symetrii w symbolach grup punktowych podano w tablicy 1.2. Symbol grupy zawiera tylko te elementy symetrii (generatory grupy), których obecność pociąga za sobą występowanie wszystkich innych elementów symetrii grupy. W tablicy 1.2 podano również wybór osi współrzędnych OX, OY, OZ dla różnych układów krystalograficznych. Te układy współrzędnych nazywamy krystalograficznymi układami współrzędnych, a kierunki tych osi są narzucane istniejącymi elementami symetrii danego klasy krystalograficznego.