

Wykład 4

Kryształy doskonałe

Ciałem krystalicznym nazywamy ciało stałe o sieciowej budowie wewnętrznej, którego atomy lub cząsteczki są ułożone w sieci krystalicznej w sposób okresowy. Na razie będziemy rozważać kryształy doskonałe, czyli kryształy pozbawione wszelkich defektów niszczących okresowość sieci krystalicznej. Największym defektem kryształu jest jego powierzchnia, a zatem kryształami doskonałymi mogą być tylko kryształy nieskończone. Wpływ defektów oraz powierzchni kryształów na ich budowę oraz właściwości fizyczne będziemy rozważać później.

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.

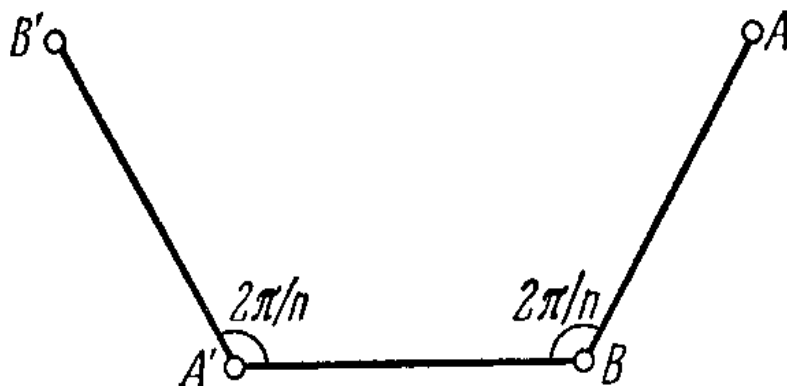
2. *Środek symetrii* (symbol - $\bar{1}$) jest to punkt odbicie (inwersja) względem którego wszystkich części wielościanu powodują, że wielościan pokrywa się z sobą. Można powiedzieć, że punkt jest środkiem symetrii kryształu, jeżeli dla każdego dowolnego punktu w kryształcie istnieje równoległy od środka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

Udowodnimy teraz jedno z podstawowych twierdzeń krystalografii: w *kryształach mogą istnieć tylko osie symetrii o krotności 1,2,3,4,6*. Dowód opiera się na warunku

pokrywania się sieci krystalicznej i przy obrocie o kąt $\varphi = (360^\circ/n)$ dookoła osi symetrii o krotności n .

Rozważmy w sieci krystalicznej dwa równoważne punkty A i B przez które przechodzą prostopadle do płaszczyzny rysunku (rys.4.1) osi symetrii o krotności n . Załóżmy, że odległość punktu A od punktu B ($AB \equiv a$) jest najmniejsza w porównaniu z odległościami do punktu B innych równoważnych punktów. Przy obrocie kryształu o kąt $2\pi/n$ dookoła osi przechodzącej przez punkt B , punkt A przechodzi w punkt A' . Punkt A' jest równoważny punktowi A a zatem przez ten punkt musi również przechodzić oś symetrii o krotności n . Obracając kryształ o kąt $2\pi/n$ dookoła osi przechodzącej przez punkt A' znajdujemy, że punkt B przechodzi w punkt B' (rys.4.1).



Rys.4.1. Punkty A, A', B, B' .

Biorąc pod uwagę, że $AB = BA' = A'B' \equiv a$, z rys.4.1 znajdujemy

$$AA' = 2a \cdot \sin\left(\frac{\pi}{n}\right), \quad (4.1)$$

$$B'A = a + 2a \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{n} - 90^\circ\right) = a - 2a \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right). \quad (4.2)$$

Ze wzoru (4.1) wynika, że jeżeli $n > 6$, to $\pi/n < 30^\circ$ i $\sin(\pi/n) < 1/2$. A zatem $AA' < a$, co jest sprzeczne z założeniem, że odległość $AB \equiv a$ jest najmniejsza. Z drugiej strony, jeżeli $n = 5$, to $2\pi/n = 72^\circ$ oraz $\cos(72^\circ) = 0,3$, a zatem ze wzoru (4.2) wynika, że $B'A < a$, co znów jest sprzeczne z naszym założeniem. Pozostają tylko następujące wartości

n : $n = 2$ (punkty A, A', B, B' znajdują się na linii prostej); $n = 3$ (punkty $A = B', A', B$ tworzą równoboczny trójkąt); $n = 4$ (punkty A, A', B, B' znajdują się w wierzchołkach kwadratu).

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 $1, 2, 3, 4, 6, m, \bar{1}$, 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 (obróć \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

$$1, 2, 3, 4, 6, \bar{1}, \bar{2}(m), \bar{3}, \bar{4}, \bar{6} . \quad (4.3)$$

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 przedstawione 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 (4.3). Istnieją kryształy, symetria zewnętrznej formy których zawiera kilku elementów symetrii (4.3). Udowodniono, że liczba dopuszczalnych kombinacji elementów symetrii (4.3) 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 360^0 dookoła dowolnego kierunku w kryształ, 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 (4.3) 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. 32 klasy symetrii (grupy punktowe) wyprowadził po raz pierwszy J.F.Ch.Hessel w 1830 roku. W sposób bardziej dostępny i ścisły dowód istnienia 32 klas symetrii podał A.Gadolin w 1867 roku.

Tabela 4.1. 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	$\bar{1}$						1			
jednoskośny	2		1							
	m $2/m$	1 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	4+	(1)	1					
	$4mm$	2	2+	(1)						1
	$\bar{4}2m$ $4/mmm$	5	4+	(1)		1		1		1
trygonalny	3			1						
	$\bar{3}$			(1)			(1)	1		
	32		3	1						
	$3m$ $\bar{3}m$	3 3		1 (1)			(1)	1		
heksagonalny	6		(1)	(1)		1				
	$\bar{6}$	1		(1)						1
	$6/m$	1		(1)	(1)	1	1	1		1
	622	6	6+	(1)	(1)	1				
	$6mm$	4		3	(1)					1
	$\bar{6}2m$ $6/mmm$	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.

Układy krystalograficzne

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

Układy krystalograficzne, odpowiednie grupy punktowe i elementy symetrii poszczególnych grup podane w tabeli 4.1.

Tabela 4.2. 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 kryształe		
<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 tabeli 4.2. Symbol grupy zawiera tylko te elementy symetrii (generatory grupy), których obecność pociąga za sobą występowanie wszystkich innych elementów symetrii grupy. W tabeli 4.2 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.

Zadania do Wykładu 4

4.1. Sześcián zawiera: 1) 3 płaszczyzny symetrii równoległe do ścian sześciánu; 2) sześć płaszczyzn symetrii przekątne w sześciánie; 3) 3 czterokrotne osie; 4) cztery trzykrotne osie; 5) sześć dwukrotnych osi; 6) środek inwersji w środku sześciánu. Narysować wszystkie elementy symetrii sześciánu.

4.2. Bryły platońskie są to wielościany utworzone z wielokątów foremnych. Tetraedr jest czworościanem zbudowanym z trójkątów równobocznych. Natomiast oktaedr jest ośmiościanem zbudowanym z trójkątów równobocznych. Znaleźć wszystkie elementy symetrii tetraedru i oktaedru.

4.3. Wykazać, że przekształcenie symetryczne względem osi inwersyjnej dwukrotnej może być zastąpione działaniem płaszczyzny symetrii prostopadłej do tej osi.

4.4. Udowodnić, że macierz reprezentującą środek symetrii ma postać:

$$[\alpha_{i'j}] = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}.$$

4.5. Wykazać, że macierz reprezentującą płaszczyznę symetrii prostopadłą do osi Oz ma postać:

$$[\alpha_{i'j}] = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}.$$

4.6. Wykazać, że macierz reprezentującą oś symetrii 2 równoległą do osi Oz ma postać:

$$[\alpha_{i'j}] = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

4.7. Udowodnić, że dla przekształceń pierwszego rodzaju wyznacznik macierzy $\alpha_{i'j}$ ma wartość 1, a dla przekształceń drugiego rodzaju $\det(\alpha_{i'j}) = -1$.

4.8. Wykazać, że z faktu istnienia dwóch osi dwukrotnych przecinające się pod kątem $\pi/2$ wynika istnienie prostopadłej do nich trzeciej osi dwukrotnej.

4.9. Udowodnić, że z faktu istnienia dwukrotnej osi i prostopadłej do niej osi n -krotnej wynika istnienie $(n - 1)$ innych osi dwukrotnych.

4.10. Udowodnić, że 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.

4.11. Wykazać, że iloczyn obrotu o kąt $\pi / 2$ wokół osi symetrii 4 i odbicia względem płaszczyzny symetrii m_1 , zawierającej oś 4, jest odbiciem względem płaszczyzny symetrii m_2 przechodzącej przez tę oś, przy czym płaszczyzny m_1 i m_2 tworzą kąt $(\pi / 4)$.

4.12. Udowodnić, iż przecięcie dwóch płaszczyzn symetrii prostopadłych do siebie jest dwukrotną osią symetrii.

4.13. Pokazać, że jeżeli płaszczyzna symetrii zawiera oś n -krotną, to istnieje $(n - 1)$ innych płaszczyzn symetrii.

4.14. Znaleźć grupę symetrii sześcianu, oktaedru i tetraedru.

Odpowiedź: grupa symetrii sześcianu i oktaedru – $m\bar{3}m$; grupa symetrii tetraedru - $\bar{4}32$.

4.15. Do jakich układów krystalograficznych odnoszą się sześcian, oktaedr i tetraedr?

Odpowiedź: do układu regularnego.

4.16. Wykazać, że grupę punktową $\bar{6}$ można opisać jako $3/m$.

4.17. Do jakich układów krystalograficznych odnoszą się grupy 32 i 23 oraz grupy $3m$ i $m\bar{3}$?

Odpowiedź: grupy 23 i $m\bar{3}$ są to grupy układu regularnego, grupy 32 i $3m$ są to grupy układu trygonalnego.

4.18. Narysować wzajemne rozmieszczenie elementów symetrii grup punktowych 222 , $4/m$, $3m$.