

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

# Krystalochemia

## Wykład

Prof. dr hab. Andrzej Wojtczak

UMK Toruń 2014

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

## Spis treści

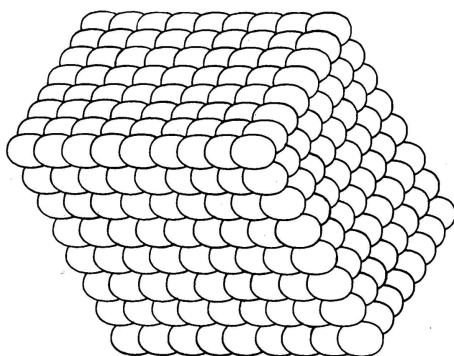
1.	Krystalografia - nauka o uporządkowanym ciele stałym.	3
2.	Podstawy krystalografii. Rachunek pasowy. Grupy translacyjne Bravais.	8
3.	Symetria. Elementy grup punktowych	13
4.	Właściwości symetrii. Elementy grup punktowych.	19
5.	Reguły składania operacji symetrii. Grupy punktowe symetrii.	23
6.	Grupy punktowe symetrii. Stosowana symbolika.	27
7.	Grupy punktowe symetrii. Punkty równoważne symetrycznie.	31
8.	Translacyjne elementy symetrii. Grupy przestrzenne.	37
9.	Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego. Metoda prozkowa.	42
10.	Wygaszenia systematyczne. Określenie grupy przestrzennej.	48
11.	Metody monokrystaliczne. Równanie Lauego	53
12.	Teoria czynników struktury i problem fazowy.	58
13.	Rozwiązanie problemu fazowego. Metoda Pattersona.	62
14.	Rozwiązanie problemu fazowego. Metody bezpośrednie	66
15.	Elementy krystalochemii. Podstawowe typy struktur	70
16.	Literatura	76

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

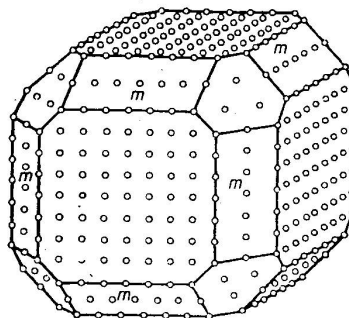
## 1. Krystalografia - nauka o uporządkowanym ciele stałym.

Krystalografia jest interdyscyplinarną dziedziną wiedzy, mającą swoje źródło w mineralogii. Ze względu na opis materii, zjawisk związanych z badaniami oraz naturę obiektów i problemy dające się rozwiązać, krystalografia jest nauką interdyscyplinarną na pograniczu fizyki (metody badawcze) matematyki (opis zjawisk), chemii i biologii (związek budowy przestrzennej z właściwościami i funkcją cząsteczek i biocząsteczek).

Podwaliny współczesnej krystalografii stworzono w XVII wieku. Wśród ważnych podstaw jest sformułowane przez Nicolausa Steno prawo stałości kątów mówiące, że kąty pomiędzy ścianami kryształów danej substancji otrzymanych w tych samych warunkach fizykochemicznych (np. pH, temperatura, rozpuszczalnik) są stałe. Racjonalne podstawy tego prawa zaproponował mineralog Rene Haüy, stawiając hipotezę, że kryształy są zbudowane z identycznych fragmentów powielanych w przestrzeni. Rozważmy proces wzrostu kryształu zbudowanego z takich samych cząsteczek. Ze względu na budowę chemiczną, każda cząsteczka ma preferowane kierunki oddziaływań z cząsteczkami sąsiadującymi. Energia oddziaływań międzycząsteczkowych zależy od fragmentów cząsteczek (grup funkcyjnych) w nich uczestniczących. Jeśli pozwolimy, aby układ, w którym następuje wzrost kryształów osiągnął równowagę termodynamiczną, możemy oczekiwać, że każda cząsteczka będzie tworzyła analogiczne oddziaływania z otoczeniem, a odległości pomiędzy cząsteczkami w jednakowych kierunkach będą identyczne (**Rys. 1.1**). W przestrzeni można wybrać trzy kierunki odpowiadające największej energii oddziaływań między cząsteczkami jako kierunki osi układu współrzędnych, w którym dokonamy opisu kryształu. Jeśli otoczenie każdej cząsteczki w kryształach jest jednakowe, to kryształ ma budowę periodyczną. Jednostkowe translacje w kierunkach wybranych osi układu (wersowy osi) odpowiadają odległościom pomiędzy sąsiednimi cząsteczkami. Wybór osi układu może być dokonany przez analizę morfologii kryształu – kierunki o największej energii oddziaływań międzycząsteczkowych będą pojawiały się w pokroju kryształu jako najdłuższe krawędzie (**Rys. 1.2**) odpowiadające kierunkom o największej liniowej gęstości materii. Największe ściany odpowiadają płaszczyznom o największej gęstości powierzchniowej, co także wiąże się z optymalnymi termodynamicznie oddziaływaniami. Jeśli cząsteczki wykazują symetrię w budowie przestrzennej, to sieć oddziaływań przez nie tworzonych może także wykazać taką symetrię, co znajdzie odbicie w symetrii budowy kryształu.



**Rys. 1.1.**



**Rys. 1.2**

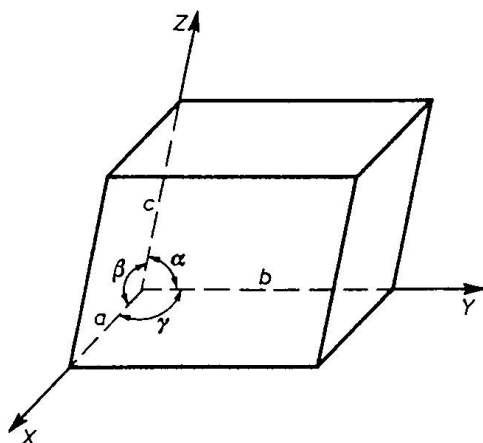
Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

W oparciu o powyższe można zdefiniować kryształ jako jednorodnie chemicznie ciało stałe o uporządkowanej budowie wewnętrznej (periodyczność, symetria rozkładu materii), w którym właściwości skalarne są jednakowe w każdym kierunku, a właściwości wektorowe są jednakowe w kierunkach równoległych lub związanych symetrią.

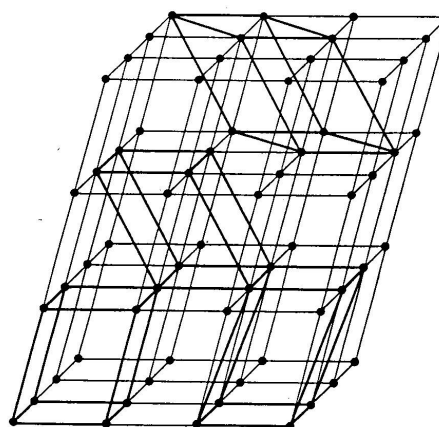
Opisu kryształu można dokonać podając współrzędne wszystkich atomów w kryształach. Wtedy mówi się o sieci krystalicznej. Można jednak uprościć opis, zastępując cząsteczki (np. białka, wirusy, asocjaty cząsteczek) przez punkty zwane węzłami. Taki opis jest znacznie prostszy, ale zachowuje wiernie zależności geometryczne między składnikami sieci, w tym odległości i symetrię sieci. Przy takim opisie posługujemy się pojęciem sieci przestrzennej.

Na osie układu wybieramy trzy niewspółpłaszczyznowe proste, tworzące prawoskrętny układ odniesienia. Dla opisu osi układu i translacji jednostkowych przyjęto konwencję opisaną na **Rys. 1.3**. Wersorami osi X, Y i Z są odpowiednio wektory  $a_0$ ,  $b_0$  i  $c_0$ . Jeśli za początek układu przyjmiemy jeden z identycznych węzłów, to jednostkowe przesunięcia  $a_0$ ,  $b_0$  i  $c_0$  oraz ich sumy zdefiniują położenia ośmiu węzłów (reprezentacji cząsteczek) w narożach równoległościanu. Taki równoległościan nazywa się komórką elementarną, i odpowiada on podstawowej jednostce budowy kryształu postulowanej przez Rene Haüy. Kształt komórki zależy od wektorów translacji między węzłami. Długości wersorów osi odpowiadają długości krawędzi komórki elementarnej, a kąty między krawędziami odpowiadają kątom między osiami układu. Długości wersorów osi i kąty między osiami ( $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), nazywa się parametrami komórki elementarnej (stałymi sieci). Wyboru komórki elementarnej w periodycznej sieci można dokonać na wiele sposobów (**Rys. 1.4**). Wybór musi jednak spełniać kilka warunków:

- Zawartość komórki elementarnej jest reprezentatywna dla całego kryształu
- Wybór musi odpowiadać minimalnej objętości komórki, jak największej liczbie kątów prostych między osiami i najwyższej symetrii.



**Rys. 1.3.**



**Rys. 1.4**

Ze względu na parametry komórki elementarnej, kryształy zalicza się do jednego z 7 układów krystalograficznych:

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

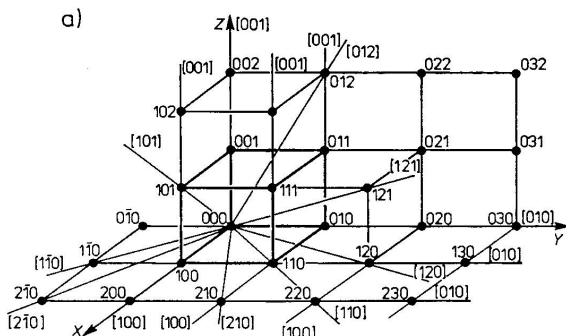
Układ trójskośny	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	$L_1$
Układ jednoskośny	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90 < \beta$	$L_2$
Układ rombowy	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90$	$3L_2$
Układ tetragonalny	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90$	$L_4$
Układ trygonalny	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90$ (romboedryczna)	$L_3$
	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90$ $\gamma = 120$ (heksagonalna)	
Układ heksagonalny	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90$ $\gamma = 120$	$L_6$
Układ regularny	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90$	$4L_3$

Zestawienie zawiera też osie symetrii (opisane w dalszej części) charakterystyczne dla danego układu.

Opis zawartości kryształu upraszcza się do opisu zawartości pojedynczej komórki elementarnej oraz podania wektorów jednostkowych translacji  $a_0, b_0, c_0$ , których liniowa kombinacja definiuje położenie kolejnych komórek w sieci krystalicznej. To nasuwa konieczność zastosowania geometrii analitycznej lub wprowadzenia odpowiedniej symboliki stosowanej w krystalografii. Położenie punktu (np. położenie równowagowe atomu) definiuje się przez podanie współrzędnych ułamkowych  $x, y, z$ . Są to współrzędne względne, liczone jako ułamki wektorów jednostkowych translacji wzdłuż osi  $X, Y, Z$  układu. Dlatego położenie każdego punktu  $x, y, z$  można opisać wektorem z punktem zaczepienia w początku układu:

$$\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}$$

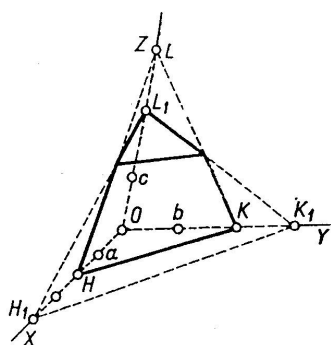
Z powyższego wynika, że współrzędne punktów należących do komórki elementarnej przyjmują wartości z przedziału  $[0,1]$ . Węzły sieci mają współrzędne całkowite.



Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

czynnik (**Rys. 1.6**). Wszystkie proste równoległe w przestrzeni mają identyczny symbol [uvw], co jest zgodne z przyjętą definicją kryształu.

Płaszczyzny w przestrzeni można jednoznacznie określić przez podanie współrzędnych trzech punktów. Aby wprowadzić symbole płaszczyzn trzeba rozważyć parę płaszczyzn przecinających osie układu w punktach HKL oraz  $H_1 K_1 L_1$ , odpowiadających węzłom na osiach (**Rys. 1.7**). Położenie tych punktów jest opisane całkowitą wielokrotnością wektorów osi  $a_0, b_0, c_0$ . To prowadzi do prawa wymiernych stosunków odcinków: ilorazy długości odcinków odcinanych na osiach przez dwie płaszczyzny są liczbami wymiernymi  $OH/OH_1 OK/OK_1 OL/OL_1 \in W$ .



**Rys. 1.7.**

Na tej podstawie angielski krystalograf Miller wprowadził symbolikę płaszczyzn. Jeśli założyć, że odcinki OH, OK, i OL odpowiadają odcinkom jednostkowym  $OH=a_0, OK=b_0, OL=c_0$ , to ściana przecinająca osie w punktach H K L może być ścianą odniesienia, a położenie każdej innej płaszczyzny można opisać względem tej płaszczyzny. Przekształcając trzy liczby wymierne do liczb całkowitych uzyskujemy wskaźniki w symbolu Millera płaszczyzny (hkl):

$$h = a_0/OH_1 \quad k = b_0/OK_1 \quad l = c_0/OL_1 \quad \text{gdzie } h, k, l \in C$$

Z definicji kryształu wynika, że płaszczyzny równoległe w przestrzeni są sobie równoważne, gdyż przecinają osie układu w kolejnych węzłach na osiach. Jakie jest znaczenie symbolu Millera (hkl) pokazuje następujący przykład. Ściana jednostkowa przecina osie układu w końcach wektorów osi H, K L, odcinając na osiach układu odcinki  $OH=a; OK=b; OL=c$ . Zgodnie z definicją Millera dla ściany (hkl) iloraz

$$h : k : l = a/OH_1 : b/OK_1 : c/OL_1$$

$$OH_1 = a/h \quad OK_1 = b/k \quad OL_1 = c/l$$

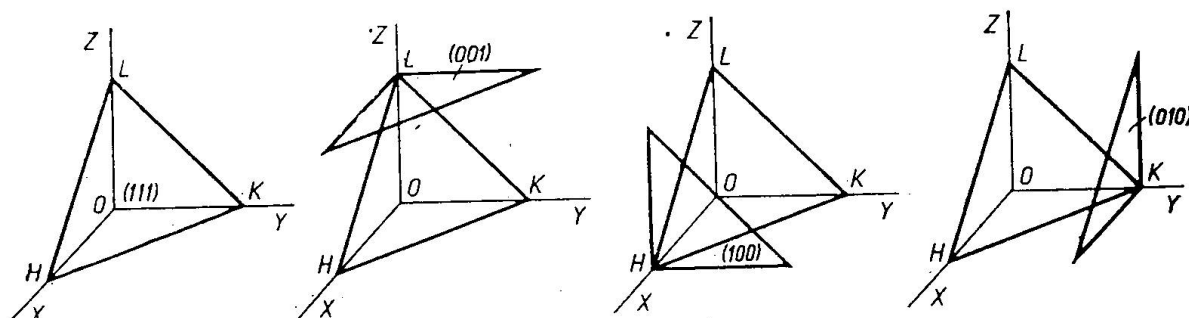
Interpretacja wskaźników jest więc następująca: liczby h, k l wskazują na ile równych części płaszczyzny (hkl) dzielą odcinki jednostkowych translacji  $a_0 b_0$  i  $c_0$ . Przykładowo długość odcinków odcinanych na osiach przez płaszczyznę (421) to:

$$OH_1 = a/4; OK_1 = b/2; OL_1 = c$$

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Konsekwencją jest rozważenie wskaźników dla płaszczyzn równoległych do osi układu krystalograficznego. Równoległość do osi układu oznacza nieskończoną długość odcinka odcinanego na tej osi. Z definicji symboliki Millera wskaźnik obliczony np. dla osi X jako  $\text{limes}(a_0/\infty) = 0$ .

W przestrzeni można wyróżnić cztery płaszczyzny (ściany), które w sposób kompletny opisują komórkę elementarną i charakteryzują jednoznacznie układ krystalograficzny (**Rys. 1.8**). Trzy z nich są definiowane przez pary osi układu XY, XZ i YZ, a czwarta przecina osie w punktach określających długość wektorów osi. Ten zbiór ścian nazywa się czworościanem zasadniczym. Trzy ściany czworościanu odpowiadające ścianom komórki elementarnej mają symbole (100) (010) i (001), a czwarta ściana, wyznaczająca długość wektorów osi ma symbol (111).



**Rys. 1.8.**

Ściana równoległa do osi X i Y, przechodząca przez koniec wektora  $c_0$  ma symbol (001). Analogicznie ściana równoległa do osi X, Z ma symbol (010), a równoległa do osi Y, Z to (100)

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
 realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

## 2. Podstawy krystalografii. Rachunek pasowy. Grupy translacyjne Bravais.

W krystalografii używa się pojęcia pasa – zbioru płaszczyzn równoległych do wspólnej prostej, zwanej osią pasa. Na gruncie geometrii analitycznej można wprowadzić tzw. równanie pasa. Rozważmy płaszczyznę w trójwymiarowej przestrzeni jako zbiór punktów o współrzędnych  $x, y, z$  spełniających równanie odcinkowe płaszczyzny

$$\frac{x}{a} + \frac{y}{b} + \frac{z}{c} = 1 \quad \text{gdzie } a, b, c - \text{ odcinki odcinane na osiach } X, Y \text{ i } Z$$

Translacyjne przesunięcie płaszczyzny ze zmianą długości odcinków o czynnik  $d$ :  $ad, bd, cd$  można zapisać:

$$\frac{x}{ad} + \frac{y}{bd} + \frac{z}{cd} = 1 \quad \text{albo}$$

$$\frac{x}{a} + \frac{y}{b} + \frac{z}{c} = d$$

Dla płaszczyzny przechodzącej przez początek układu współrzędnych  $d=0$ . Dowolna płaszczyzna o symbolu Millera  $(hkl)$  odcina na osiach odcinki  $a/h, b/k, c/l$  dając równanie

$$\frac{x}{a/h} + \frac{y}{b/k} + \frac{z}{c/l} = 1 \quad \text{lub po przekształceniu}$$

$$\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} = 1$$

Wprowadzimy równanie pasa. Równanie płaszczyzny  $(hkl)$  przechodzącej przez początek układu współrzędnych

$$\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} = 0$$

Jeśli płaszczyzna  $(hkl)$  należy do pasa prostej  $[uvw]$  to można po przesunięciach znaleźć prostą  $[uvw]$  leżącą w płaszczyźnie  $(hkl)$ . Obie zawierają początek układu. Dla takiej prostej spełniona jest proporcja  $x : y : z = u : v : w$ . Punkty  $000; uvw; au \ bv \ cw$  należą do prostej i płaszczyzny. Po podstawieniu:

$$\frac{hua}{a} + \frac{kvb}{b} + \frac{lwc}{c} = 0 \quad \text{lub po uproszczeniu}$$

$$hx + ky + lz = 0$$



Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
 realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Powyższe równanie to równanie pasa. Spełnienie tego równania oznacza, że płaszczyzna (hkl) i prosta [uvw] są równoległe, czyli płaszczyzna należy do pasa osi [uvw]. Równoważnie prosta [uvw] jest osią pasa do którego należy ściana (hkl). Niespełnienie tego warunku oznacza, że prosta [uvw] i płaszczyzna (hkl) nie są równoległe. Rozważmy następujący przykład: czy prosta [201] jest osią pasa, do którego należy płaszczyzna (010)? Obliczenie  $2x0 + 0x1 + 1x0 = 0$  dowodzi, że tak.

W oparciu o równanie pasa można wskazać ogólny symbol płaszczyzn należących do pasa osi X. Symbol osi to [100], dlatego równanie pasa osi X :

$$1x0 + 0xk + 0xl = 0 \Rightarrow \text{symbol } (0kl).$$

Analogicznie ogólny symbol płaszczyzny należącej do pasa osi Y [010] to (h0l), a ogólny symbol płaszczyzny należącej do pasa osi Z[001] to (hk0). Oznacza to, że do wyznaczenia osi układu współrzędnych nie są konieczne ściany czworościanu, wystarczą po dwie ściany należące do pasa każdej osi.

Geometria wskazuje, że przecięcie dwóch płaszczyzn w przestrzeni jednoznacznie wyznacza prostą, zaś dwie proste jednoznacznie definiują płaszczyznę w przestrzeni. Na gruncie krystalografii można te stwierdzenia sprowadzić do spełnienia układu dwóch równań pasa dla wspólnej prostej [uvw] lub dla wspólnej płaszczyzny (hkl). Wprowadzimy tzw. prawo pasów. Przypomnijmy, że pas to zbiór wszystkich płaszczyzn równoległych do jednej prostej, którą nazywamy osią pasa. Rozważmy płaszczyzny  $(h_1 \ k_1 \ l_1)$  i  $(h_2 \ k_2 \ l_2)$  wyznaczające oś pasa, przesunięte do punktu 000:

$$\frac{h_1x}{a} + \frac{k_1y}{b} + \frac{l_1z}{c} = 0 \quad /h_2 \quad \quad \quad /k_2$$

$$\frac{h_2x}{a} + \frac{k_2y}{b} + \frac{l_2z}{c} = 0 \quad /-h_1 \quad \quad \quad /-k_1$$

Po pomnożeniu pierwszego równania przez  $h_2$  a drugiego przez  $(-h_1)$  i dodaniu stronami otrzymamy

$$\frac{(k_1h_2 - k_2h_1)y}{b} + \frac{(l_1h_2 - l_2h_1)z}{c} = 0$$

Analogicznie po pomnożeniu pierwszego równania przez  $k_2$  a drugiego przez  $(-k_1)$  i dodaniu stronami otrzymamy

$$\frac{(h_1k_2 - h_2k_1)x}{a} + \frac{(-l_1k_2 + l_2k_1)z}{c} = 0$$

Przekształcając oba równania otrzymamy

$$\frac{(l_1h_2 - l_2h_1)z}{c} = \frac{(h_1k_2 - h_2k_1)y}{b} \quad \quad \quad \frac{(h_1k_2 - h_2k_1)x}{a} = \frac{(l_1k_2 - l_2k_1)z}{c}$$

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych” realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Dalsze przekształcenie pozwala na wyliczenie wspólnego wyrażenia zależnego od z/c:

$$\frac{y}{b(l_1h_2 - l_2h_1)} = \frac{z}{c(h_1k_2 - h_2k_1)} = \frac{x}{a(k_1l_2 - k_2l_1)} \Rightarrow \frac{x}{au} = \frac{y}{bv} = \frac{z}{cw}$$

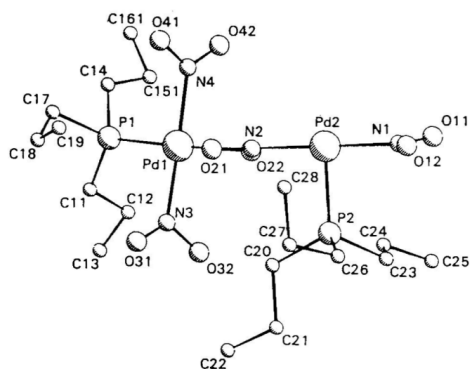
W ten sposób otrzymujemy wartości u, v i w z symbolu osi pasa definiowanej przez rozważaną parę płaszczyzn. Iloraz u:v:w można zapisać jako iloraz wartości trzech wyznaczników, a wzór w poniższej ramce ułatwia jego zapamiętanie.

$$u:v:w = \begin{vmatrix} k_1 & l_1 & l_1 \\ k_2 & l_2 & l_2 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} h_1 & h_1 \\ h_2 & h_2 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} h_1 & k_1 \\ h_2 & k_2 \end{vmatrix} \quad \text{albo} \quad \begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 & h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 & h_2 & k_2 & l_2 \end{vmatrix}$$

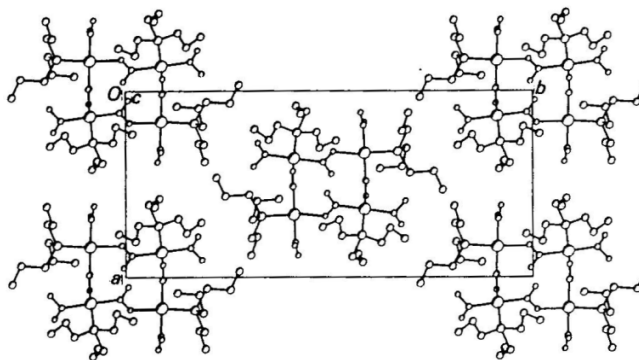
u v w

Stosując analogiczny wzór można wyliczyć symbol (hkl) płaszczyzny należącej do dwóch pasów  $[u_1v_1w_1]$  i  $[u_2v_2w_2]$ .

Powróćmy do rozkładu węzłów w sieci przestrzennej. W rzeczywistej periodycznej sieci krystalicznej cząsteczki leżą nie tylko wokół naroży komórki, ale także na środkach ścian i w środku przestrzennym. Rysunek **Rys. 2.1** przedstawia cząsteczkę kompleksu palladu, dla którego upakowanie w sieci krystalicznej pokazuje **Rys. 2.2**. Zwraca uwagę fakt, że w środku komórki elementarnej znajdują się para cząsteczek definiująca węzeł analogiczny do tych w narożach komórki.



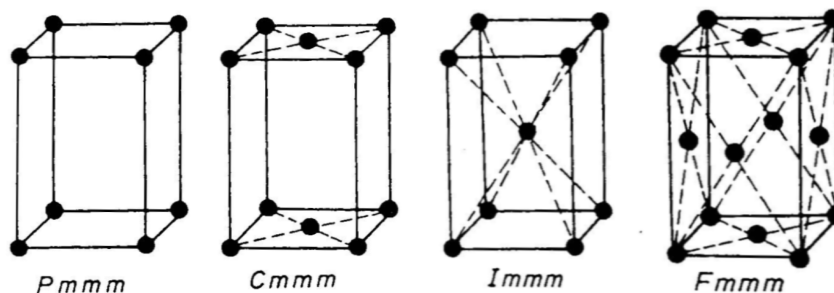
**Rys. 2.1**



**Rys. 2.2**

Na podstawie rzeczywistego rozkładu materii w komórkach elementarnych kryształów wprowadza się cztery podstawowe typy komórek: prymitywną P, o centrowanych podstawach C, wewnątrzcentrowaną I oraz ściennie centrowaną F (**Rys. 2.3**). Dla pokazanych typów komórek, położenie węzłów opisane jest liniową kombinacją jednostkowych translacji  $(a_0, b_0, c_0)$  w komórce P, oraz dodatkowo translacjami  $(a+b)/2$  i  $(a+b)/2 + c$  w komórce C,  $(a+b+c)/2$  w komórce I oraz  $(a+b)/2$ ;  $(a+b)/2 + c$ ;  $(a+c)/2$ ;  $(a+c)/2 + b$ ;  $(b+c)/2$ ;  $(b+c)/2 + a$  w komórce typu F. Tylko taki rozkład węzłów (cząsteczek) występuje w przyrodzie. Tworzone 14 typów sieci translacyjnych spełnia wymogi grupy przemiennej translacji w przestrzeni.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych” realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki



Rys. 2.3.

Grupa translacyjna to zbiór elementów grupy – translacji wraz z działaniem grupowym – dodawaniem wektorów translacji, określone w przestrzeni - na przykład trójwymiarowej.

Zbiór translacji i ich dodawanie (złożenie) • tworzą grupę przemianą G, jeśli:

1. Dla każdych  $a, b, c \in G$  spełniony jest warunek łączności  
 $(a \bullet b) \bullet c = a \bullet (b \bullet c)$
2. Istnieje element neutralny  $e \in G$  taki, że  
 $a \bullet e = e \bullet a = a$
3. Dla każdego  $a \in G$  istnieje element przeciwny  $a^{-1} \in G$  taki, że  
 $a \bullet a^{-1} = a^{-1} \bullet a = e$
4. Dla każdych  $a, b \in G$  zachodzi przemienność  
 $a \bullet b = b \bullet a$

Rozkład węzłów w komórkach ma wpływ na liczbę węzłów (cząsteczek) należących do wnętrza komórki. Komórka prymitywna P ma węzły tylko w narożach, stąd ich współrzędne: 000, 100, 010, 001, 110, 101, 011, 111.

Definiuje się trzy typy komórek z centrowaną jedną parą ścian równoległych. Komórkę A definiuje się jako komórkę z centrowaną parą ścian przecinających oś X. Współrzędne węzłów jak w komórce P oraz dodatkowo węzły  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  i  $1\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ . W komórce B centrowana jest para ścian przecinających oś Y. Współrzędne węzłów jak w komórce P oraz  $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$  i  $\frac{1}{2}1\frac{1}{2}$ . W komórce C ściany centrowane przecinają oś Z, a węzły mają współrzędne jak w komórce P oraz  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$  i  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}1$ .

Komórka F ma wszystkie pary ścian centrowane, jest więc połączeniem komórek A B i C. Współrzędne węzłów jak w P oraz  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ,  $1\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}1\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$  i  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}1$ .

Komórka I ma węzły w narożach tak jak komórka P oraz węzeł w środku przestrzennym  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ .

Liczba węzłów (cząsteczek) w komórce elementarnej oznaczana jest symbolem Z. Liczba węzłów związanych grupą translacyjną w komórce P :  $Z = 8 \bullet \frac{1}{8} = 1$

Liczba węzłów w komórkach A, B lub C:  $Z = 8 \bullet \frac{1}{8} + 2 \bullet \frac{1}{2} = 2$

Dla komórki I liczba węzłów:  $Z = 8 \bullet \frac{1}{8} + 1 = 2$

W komórce F liczba węzłów:  $Z = 8 \bullet \frac{1}{8} + 3 \bullet (2 \bullet \frac{1}{2}) = 4$

Matematyk francuski Auguste Bravais wyprowadził wszystkie 14 możliwych typów sieci translacyjnych, uwzględniających 4 typy centrowania i 7 układów krystalograficznych. Sieci translacyjne wymienione są poniżej. Brak niektórych sieci w zestawieniu wynika z dwóch

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

możliwości. Pierwsza to możliwość przekształcenia do innego typu sieci translacyjnej z zachowaniem parametrów komórki elementarnej danego układu krystalograficznego. Inna przyczyna to złamanie symetrii charakterystycznej dla danego układu krystalograficznego lub złamanie warunku tworzenia grupy przemiennej translacji.

Możliwe sieci translacyjne Bravais

Układ trójskośny	P
Układ jednoskośny	P, C
Układ rombowy	P, A(B,C), F, I
Układ tetragonalny	P, I
Układ trygonalny	P, R
Układ heksagonalny	P
Układ regularny	P, F, I

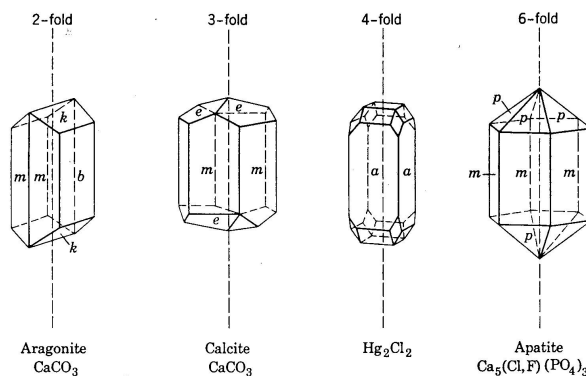
Zastosowany dla układu trygonalnego symbol R oznacza komórkę prymitywną z wyborem romboedrycznego układu osi,  $a=b=c$ ,  $\alpha=\beta=\gamma\neq 90$ , symbol P oznacza wybór heksagonalnego układu osi :  $a=b\neq c$ ,  $\alpha=\beta=90$   $\gamma=120$  (tak jak w układzie heksagonalnym).

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

### 3. Symetria. Elementy grup punktowych.

Zacznijmy od statystyki. Ze względu na parametry komórki elementarnej ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ) wszystkie kryształy możemy zaliczyć do jednego z 7 układów krystalograficznych. Analizując rozkład cząsteczek w komórce elementarnej można zdefiniować 4 typy komórek translacyjnych: P, A(B,C), F oraz I. Jeśli rozważyć komórki translacyjne możliwe w poszczególnych układach krystalograficznych, to mamy 14 sieci translacyjnych Bravais. Analiza rozkładu materii w komórce elementarnej w przestrzeni trójwymiarowej prowadzi do wyróżnienia 32 grup punktowych symetrii. Wykład dotyczy operacji symetrii i ich opisu.

Zewnętrzny pokrój kryształów ujawnia, w niektóre ściany mają identyczny kształt i wielkość. Także niektóre krawędzie pomiędzy ścianami mają identyczną długość. W zbiorach identycznych ścian lub krawędzi można zdefiniować przekształcenia wiążące te elementy morfologii kryształów. Te przekształcenia to operacje symetrii. **Rys. 3.1** pokazuje przykłady symetrii osiowej wynikającej z analizy morfologii kryształów.



**Rys. 3.1**

Jeśli powiążemy ściany i krawędzie widoczne w kryształach z rozkładem cząsteczek lub węzłów (**Rys. 1.1 Rys 1.2**) to można wnioskować, że rozkład materii w sieci krystalicznej wykazuje symetrię widoczną w morfologii kryształu. Symetrie, tak jak translacje, są przekształceniami izometrycznymi – zachowującymi odległości. Do opisu symetrii **S** stosuje się operatory macierzowe:

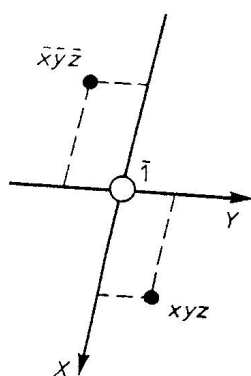
$$\mathbf{S} \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} \end{pmatrix} \quad \text{działające na punkty } \mathbf{X} \text{ dając obraz } \mathbf{X}'$$

Postać macierzy jest łatwa do otrzymania. Rozważmy iloczyn macierzy **S** i macierzy kolumnowych opisujących końce wektorów  $a_0, b_0, c_0$ . Przykładowo:

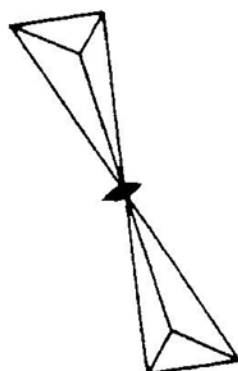
$$\begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_{11} \\ s_{21} \\ s_{31} \end{pmatrix} \quad \text{i analogicznie dla punktów } 010 \text{ i } 001$$

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych” realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

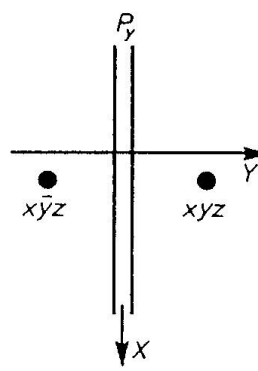
Wyróżnić należy symetrie względem punktu, prostej i płaszczyzny. Każdej symetrii odpowiada element symetrii – zbiór punktów niezmienniczych danego przekształcenia. Symetria względem punktu to symetria środka. Dla tego przekształcenia używa się symbolu Grotha **C**. Obrazem punktu w symetrii środka jest punkt równo odległy od środka przekształcenia, leżący na wspólnej prostej (**Rys. 3.2**). Stąd zbiór punktów niezmienniczych jest jednoelementowy i zawiera tylko środek symetrii. Symetria środka wiąże 2 punkty równoważne symetrycznie.



Rys. 3.2.



Rys 3.3



Rys. 3.4

Jeśli założymy, że początek układu pokrywa się z położeniem środka symetrii, to symetrię środka opisać można równaniem:

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{pmatrix}$$

Symetria względem prostej (**Rys. 3.3**) odpowiada obrotowi wokół osi dwukrotnej o kąt  $180^\circ$ , a symbol Grotha to **L<sub>2</sub>**. Symetria osi dwukrotnej wiąże 2 punkty równoważne symetrycznie. Zbiór punktów niezmienniczych odpowiada prostej - osi obrotu. Ponieważ oś obrotu jest elementem kierunkowym, jego orientację opisuje się symbolem [uvw]. Macierzowe operatory dla podstawowych osi dwukrotnych mają postać:

$$L_2[100] \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad L_2[010] \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad L_2[001] \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Symetria względem płaszczyzny pokazana jest na **Rys. 3.4**. Stosowana symbolika Grotha to **P**. Ponieważ płaszczyzna to element kierunkowy, jej położenie opisuje się symbolem Millera (hkl). Symetria płaszczyzny wiąże 2 punkty równoważne symetrycznie. Opis przekształceń przy pomocy operatorów macierzowych przedstawiony jest poniżej:

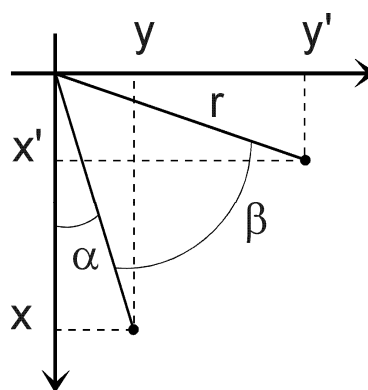
Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

$$P(100) \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad P(010) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad P(001) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Dodatkowo występuje przekształcenie tożsamościowe o symbolu **E** opisane operatorem:

$$E \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Rozważmy obrót wokół osi  $n$ -krotnej równoległej do  $Z$  o dowolny kąt  $\beta = \frac{360}{n}$ . Położenie punktu  $x,y$  można opisać przy pomocy wektora o długości  $r$  oraz kąta  $\alpha$  pomiędzy tym wektorem i osią  $X$ . Obrót o założony kąt wokół osi przekształca punkt  $x,y$  w punkt  $x',y'$  (**Rys. 3.5**)



**Rys. 3.5**

Można wyrazić współrzędne punktu  $x,y$  w funkcji  $r$  oraz kąta  $\alpha$ . Położenie obrazu można wyrazić analogicznie. Proste przekształcenia pozwalają powiązać współrzędne obu punktów:

$$\begin{aligned} x &= r \cos \alpha & y &= r \sin \alpha \\ x' &= r \cos(\alpha + \beta) = r \cos \alpha \cos \beta - r \sin \alpha \sin \beta \\ y' &= r \sin(\alpha + \beta) = r \sin \alpha \cos \beta + r \cos \alpha \sin \beta \end{aligned}$$

W konsekwencji współrzędne obrazu:

$$\begin{aligned} x' &= x \cos \beta - y \sin \beta \\ y' &= x \sin \beta + y \cos \beta \end{aligned}$$

Przekształcenie punktu  $x,y$  w punkt  $x',y'$  można zatem opisać macierzą odpowiadającą  $n$ -krotnej osi obrotu. Przykładowe macierze dla osi dwu- i czterokrotnej wynikające z powyższych rozważań podane są poniżej:

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

$$L_n \parallel z \quad \begin{matrix} & L_2 & L_4 \end{matrix}$$

$$\begin{pmatrix} \cos \beta & -\sin \beta & 0 \\ \sin \beta & \cos \beta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

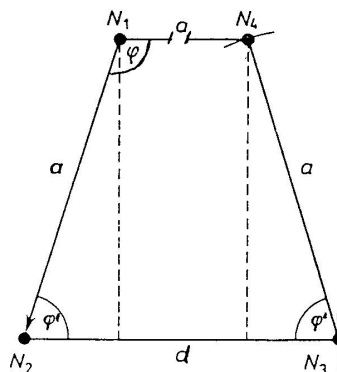
Dla osi obrotu równoległych do osi Y i X macierze mają ostać:

$$L_n \parallel y \quad \begin{pmatrix} \cos \beta & 0 & -\sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \beta & 0 & \cos \beta \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$L_n \parallel x \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \beta & -\sin \beta \\ 0 & \sin \beta & \cos \beta \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Rozważmy obrót o dowolny kąt  $\varphi$  wokół osi, jednak narzucając wymóg periodyczności sieci krystalicznej. Rozważanie sprowadzi się do odpowiedzi na pytanie jakie osie obrotu mogą opisać rozkład materii w kryształach.

Weźmy 4 węzły sieci,  $N_1-N_4$  (**Rys. 3.6**). Przez węzły  $N_1$  i  $N_4$  prowadzimy osie n-krotne obrotu (symbol Grotha  $L_n$ ) z obrotem o kąt  $\varphi = 360/n^\circ$ . Niech  $N_1$  i  $N_4$  będą sąsiednimi węzłami na prostej sieciowej, z odległością  $N_1-N_4$  wynoszącą  $a$ . Węzły  $N_2$  i  $N_3$  są obrazem węzłów  $N_4$  i  $N_1$  po obrocie, dlatego odległości  $N_1-N_2$  i  $N_4-N_3$  także są równe  $a$ . Z periodyczności sieci krystalicznej wynika, że odległość  $N_2-N_3$  jest całkowitą wielokrotnością podstawowej translacji  $a$ .



Rys. 3.6

Z periodyczności sieci krystalicznej wynika, że  $d = ma$ ,  $m \in \mathbb{C}$

$$\begin{aligned} d &= ma = a + 2a \cos(\varphi') & /:a \\ m - 1 &= 2 \cos(\varphi') \end{aligned}$$



Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
 realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

$$\begin{aligned} \varphi &= 180 - \varphi' \Rightarrow \cos(\varphi') = -\cos(\varphi) && \text{Stąd:} \\ 1 - m &= 2\cos(\varphi) \\ (1-m)/2 &= \cos(\varphi) \end{aligned}$$

Funkcja  $\cos(\varphi)$  przyjmuje wartości z przedziału  $[-1,1]$ . Dla kolejnych liczb całkowitych otrzymamy:

m	$\cos(\varphi)$	$\varphi$	$n = 360/\varphi$	$L_n$
3	-1	180	2	$L_2$
2	-0.5	120	3	$L_3$
1	0	90	4	$L_4$
0	0.5	60	6	$L_6$
-1	1	0 (360)	1	$L_1$

Powyższe rozważania wykazały, że w periodycznej sieci krystalicznej dozwolone są obroty o  $360/0$  180, 120, 90 i 60 stopni, odpowiadające osiom obrotu jednokrotnej  $L_1$ , dwukrotnej  $L_2$ , trzykrotnej  $L_3$ , czterokrotnej  $L_4$  i sześciokrotnej  $L_6$ . Jak widać, dolny indeks oznacza krotność osi obrotu. Należy zauważyć, że symetria osi n-krotnej obrotu wiąże n punktów równoważnych symetrycznie.

Oprócz osi obrotu definiuje się osie inwersyjne o ogólnym symbolu Grotha  $L_{ni}$ . Są to przekształcenia złożone powstające przez połączone działanie obrotu wokół osi i symetrii środka (inwersji).

Obliczenie odpowiednich iloczynów operatorów daje :

$$L_1 \bullet C = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = C$$

$$L_2[010] \bullet C = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = P(010)$$

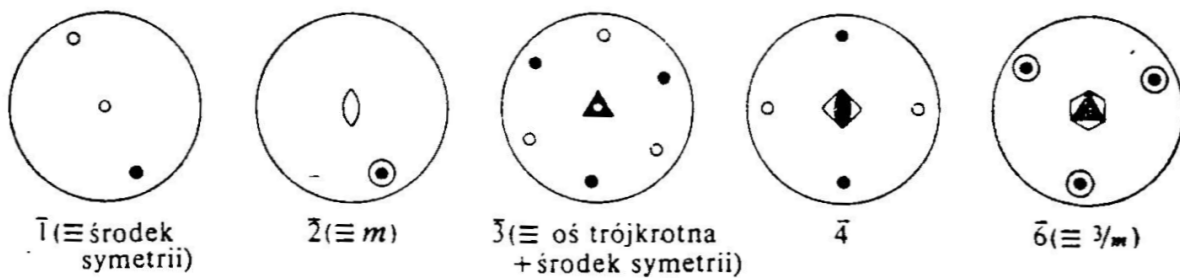
$$L_4[001] \bullet C = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = L_{4i}$$

$$L_3[001] \bullet C = L_{3i}$$

$$L_6[001] \bullet C = L_3 \bullet P(001) = L_{6i}$$

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Z powyższego wynika, że oś  $L_{1i}$  jest tożsama ze środkiem symetrii, oś dwukrotna inwersyjna odpowiada płaszczyźnie symetrii prostopadłej do osi obrotu. Dlatego nie ma konieczności posługiwania się tymi symetriami jako oddzielnymi przekształceniami. Z drugiej strony oś trzykrotna inwersyjna odpowiada złożeniu symetrii osi trzykrotnej i symetrii środka, zaś oś sześciokrotna inwersyjna to złożenie osi trzykrotnej z płaszczyzną symetrii do niej prostopadłą. Liczba punktów równoważnych symetrycznie dla każdej osi inwersyjnej pokazana jest na **Rys. 3.7**.



Rys. 3.7

Czarne kółka symbolizują punkty nad płaszczyzną a otwarte kółka punkty pod płaszczyzną projekcji. W zależności od krotności osi, liczba punktów równoważnych symetrycznie wynosi 2, 2, 6, 4 i 6 dla osi inwersyjnych  $L_{1i}$ ,  $L_{2i}$ ,  $L_{3i}$ ,  $L_{4i}$  i  $L_{6i}$ .

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
 realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

#### 4. Właściwości symetrii. Elementy grup punktowych.

Przypomnijmy, że w trójwymiarowej przestrzeni operator symetrii lub przekształcenia  $S$  można sformułować jako macierz o wymiarze  $3 \times 3$ , w którym kolumny są obrazami wektorów  $a_0$ ,  $b_0$  i  $c_0$  w opisywanym przekształceniu:

$$S \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} \end{pmatrix}$$

Działanie kilku przekształceń można opisać jako

$$S_1(X) = X' \quad \text{i} \quad S_2(X') = X'' \quad \text{co jest równoważne} \quad S_2 * S_1(X) = X''$$

Zapis  $S_2 * S_1$  oznacza iloczyn macierzowych operatorów symetrii opisujący złożenie symetrii  $S_1$  i  $S_2$ . Można łatwo wykazać, że złożenie symetrii środka, symetrii osi dwukrotnej lub symetrii płaszczyzny z taką samą symetrią daje tożsamość:

$$C * C = L_2 * L_2 = P * P = E$$

Dotychczas omówiono osie obrotu równoległe lub płaszczyzny symetrii prostopadłe do osi  $X$   $Y$   $Z$  układu. Możliwe są także inne położenia tych elementów symetrii. Rozważmy oś  $L_2$  położoną na przekątnej pomiędzy wychodnymi osi  $X$  i  $Y$ , czyli prostą  $[110]$ . Można zauważyć, że taka symetria przekształca oś  $X$  w oś  $Y$ , oś  $Y$  w oś  $X$  a oś  $Z$  w oś  $-Z$ . Podobnie można sprawdzić jak opisać przekształcenie  $L_2[1\bar{1}0]$ :

$$L_2[110] \text{ wiąże 2 punkty: } L_2(x,y,z) = (y,x,-z) \quad \text{Stąd macierz} \quad \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$L_2[1\bar{1}0] \text{ wiąże punkty } L_2(x,y,z) = (-y,-x,-z) \quad \text{Macierz} \quad \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Należy zwrócić uwagę na obraz wektorów  $a_0$  i  $b_0$  w powyższych przekształceniach. Z obu macierzy wynika, że długości tych wektorów muszą być równe. Dlatego taka symetria możliwa jest tylko dla układów o parametrach komórki elementarnej  $a_0 = b_0$ , czyli układów trygonalnego, tetragonalnego, heksagonalnego i regularnego.

Złożenie symetrii dowolnej osi dwukrotnej z nią samą daje tożsamość:

$$L_2 * L_2 = E$$

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych” realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Opis płaszczyzn symetrii prostopadłych do osi układu został podany na Wykładzie 3. Dodatkowo można przeanalizować symetrię płaszczyzn przechodzących pomiędzy osiami X i Y oraz X i -Y. Opis macierzowy takich przekształceń podany jest poniżej:

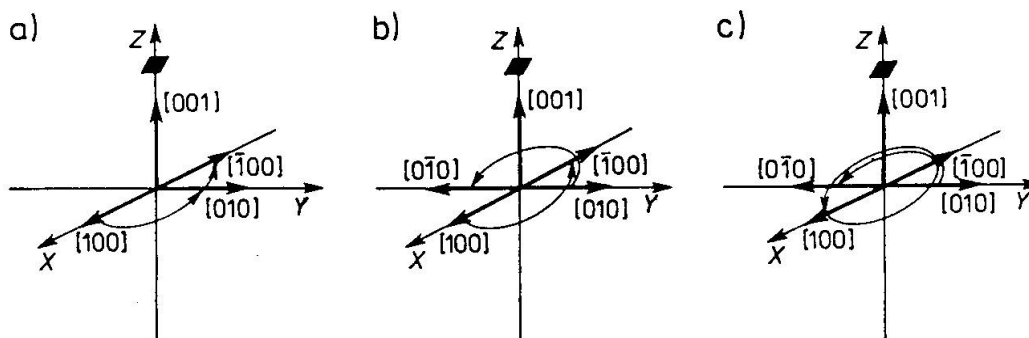
$$P(110)(x,y,z) = (-y,-x,z) \quad \text{Stąd macierz} \quad \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$P(1\bar{1}0)(x,y,z) = (-y,-x,z) \quad \text{Stąd macierz} \quad \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Także złożenie symetrii dowolnej płaszczyzny z nią samą daje tożsamość:

$$P * P = E$$

Czy zawsze izometria złożona z takim samym przekształceniem daje tożsamość? Odpowiedź jest przecząca. Rozważmy obroty jednostkowe wokół osi o krotności n czyli obroty o kąt  $360/n^\circ$ . Macierze opisujące takie jednostkowe przekształcenia nazywamy generatorami. Wybierzmy oś  $L_4$  równoległą do osi Z, której działanie pokazuje **Rys. 4.1**.



**Rys. 4.1**

Analiza obrotu o  $90^\circ$  (**Rys. 4.1.a**) wskazuje na obrazy wektorów osi, umożliwiając sformułowanie generatora:

$$\text{Oś } L_4 [001] \quad \text{Obrót o } 90^\circ \quad \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad - \text{ Generator}$$

Obliczenia dla kolejnych jednostkowych obrotów pozwalają znaleźć kolejne obrazy punktu startowego xyz i odpowiadają obrotom o  $180, 270$  i  $360^\circ$

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

$$\text{Obrót o } 180^\circ = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = L_2$$

$$\text{Obrót o } 270^\circ = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\text{Obrót o } 360^\circ = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = E$$

Kolejne obroty pokazane są na **Rys. 4.1.b** i **Rys. 4.1.c**. Zwraca uwagę przekształcenie wektora  $c_0$  w ten wektor. Wynika to z obrotu wokół osi Z, która jest zbiorem punktów niezmienniczych przekształcenia. Powyższy przykład skłania też do komentarza: wykonanie obrotu  $(L_4)^2$  odpowiada przekształceniu  $L_2$ . Uogólniając, dla każdej parzystokrotnej osi obrotu  $L_{2n}$  złożenie n-krotne jednostkowego obrotu odpowiada symetrii osi dwukrotnej. Z kolei złożenie n-krotne przekształcenia  $L_n$  daje przekształcenie tożsamościowe.

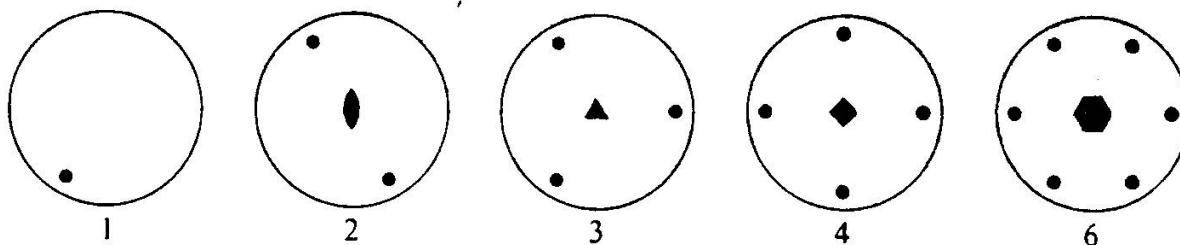
Inne generatory osi  $L_2, L_3, L_6$  po złożeniach dają:

$$L_2 \bullet L_2 = E$$

$$L_3 \bullet L_3 \bullet L_3 = E$$

$$L_6 \bullet L_6 \bullet L_6 \bullet L_6 \bullet L_6 \bullet L_6 = E$$

Każde kolejne złożenie tworzy obraz punktu początkowego xyz. Stąd liczba punktów generowanych z punktu xyz po obrotach wokół osi jest równa krotności osi  $L_n$  (**Rys. 4.2**)



Rys. 4.2

Wprowadzimy pojęcie tabeli mnożenia grupowego. W pierwszym wierszu i pierwszej kolumnie tabeli wypisuje się przekształcenia działające w przestrzeni. Na przecięciu wiersza i kolumny jest operacja symetrii odpowiadająca złożeniu symetrii z wiersza i kolumny. Jeśli powstaje nowe przekształcenie, to uzupełniamy zawartość pierwszego wiersza i kolumny, powtarzając proces

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
 realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

aż do uzyskania spójnej z tabelą listy przekształceń. Jeśli przeanalizujemy działanie osi 3-krotnej z jednostkowym obrotem o  $120^\circ$  ( $O_{120}$ ) to wszystkie przekształcenia związane z osią  $L_3$  to

$$O_{120}, \quad O_{120} \bullet O_{120} = O_{240} \quad O_{120} \bullet O_{120} \bullet O_{120} = O_{120} \bullet O_{240} = O_{360} = E$$

a tabela mnożenia grupowego dla obrotów wokół  $L_3$

	$O_{120}$	$O_{240}$	$O_{360} = E$
$O_{120}$	$O_{240}$	E	$O_{120}$
$O_{240}$	E	$O_{120}$	$O_{240}$
$O_{360} = E$	$O_{120}$	$O_{240}$	E

Skonstruowanie tabeli mnożenia grupowego pozwala uzyskać zbiory symetrii działające w przestrzeni, w których dowolne złożenie dwóch symetrii daje trzecią symetrię także wykonalną w przestrzeni. Takie zbiory przekształceń nazywa się grupami.

W matematyce grupy to zbiory elementów grupy działających w wybranej przestrzeni i działanie  $\bullet$  pomiędzy elementami grupy. W przestrzeni definiujemy symetrie opisane operatorami i ich mnożenie jako działanie grupowe. Zbiór symetrii i ich mnożenie  $\bullet$  będą tworzyć grupę przemianą  $G$ , jeśli:

1. Dla każdych  $a, b \in G$  złożenie tych symetrii daje symetrię  $c$  także należącą do grupy  
 $a \bullet b = c \in G$
2. Dla każdych  $a, b, c \in G$  spełniony jest warunek łączności  
 $(a \bullet b) \bullet c = a \bullet (b \bullet c)$
3. Istnieje element neutralny  $e \in G$  taki, że dla każdego elementu grupy  $a$   
 $a \bullet e = e \bullet a = a$
4. Dla każdego  $a \in G$  istnieje element przeciwny  $a^{-1} \in G$   
 $a \bullet a^{-1} = a^{-1} \bullet a = e$
5. Dla każdych  $a, b \in G$  zachodzi przemienność  
 $a \bullet b = b \bullet a$

Zbiory elementów symetrii tworzące grupy przemienne nazywamy grupami punktowymi (klasami). Grupy punktowe opisują symetrię skończonej przestrzeni - cząsteczek lub komórki elementarnej. W przestrzeni  $E^3$  występują 32 grupy punktowe symetrii.

Tabela mnożenia grupowego odpowiada wszystkim warunkom określonym w definicji grupy przemiennej. Postępując się tabelą można sprawdzić jakie przekształcenie jest przeciwne do danej symetrii (warunek 4) czy określić element neutralny. Z tabeli dla osi  $L_3$  pokazanej powyżej wynika, że elementem neutralnym grupy odpowiadającej osi  $L_3$  jest tożsamość, czyli obrót o  $360^\circ$ . Elementem przeciwnym do obrotu o  $120^\circ$  jest obrót o  $240^\circ$  itd. Należy zauważyć, że przekształcenie tożsamościowe  $E$  jest elementem neutralnym  $e$  każdej grupy symetrii i grupy translacji.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
 realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

## 5. Reguły składania operacji symetrii. Grupy punktowe symetrii.

Przypomnijmy pojęcie grupy, przyjmując że jej elementami są symetrie. W przestrzeni definiujemy symetrie opisane operatorami i ich mnożenie jako działanie grupowe. Zbiór symetrii i ich mnożenie  $\bullet$  będą tworzyć grupę przemienną  $G$ , jeśli spełnione są warunki łączności, istnienia elementu neutralnego, elementu przeciwnego oraz przemienności. :

Przyjrzyjmy się działaniu kilku symetrii w tej samej przestrzeni, co odpowiada warunkowi 1 tworzenia grupy symetrii. Rachunek macierzowy pozwala na wyliczenie, jaki jest rezultat złożenia kilku symetrii. Można także posłużyć się czterema regułami składania operacji symetrii, które dają jakościową odpowiedź bez konieczności obliczeń. Należy podkreślić, że reguły składania są werbalizacją rachunku macierzowego i są oparte na wyliczeniu iloczynu operatorów symetrii.

### Reguła 1.

Rozważymy działanie osi  $L_2$  i symetrii środka  $C$ . Wybierzmy oś  $L_2 \parallel y$ . Złożenie można opisać przy pomocy równania:

$$L_2 \parallel y \bullet C = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = P_{(010)} \perp L_2$$

Rezultatem złożenia jest płaszczyzna  $P_{(010)}$ , która jest prostopadła do rozważanej osi dwukrotnej. Trzeba zauważyć, że dla każdej osi parzystokrotnej  $L_2$  jest jej podgrupą. Dlatego dla każdej osi parzystokrotnej, np. osi  $L_4 \parallel z$  zachodzi związek:

$$L_4 \parallel z \bullet L_4 \parallel z = L_2 \parallel z \quad \text{i} \quad L_4 \parallel z \bullet C = P_{(001)} \perp L_4$$

Teraz obliczmy rezultaty kolejnych złożów przekształceń z pierwszej zależności:

$$P_{(010)} \bullet C = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = L_2 \parallel y \perp P_{(010)}$$

$$P_{(010)} \bullet L_2 \parallel y = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = C$$

Można stworzyć tabelę mnożenia grupowego odpowiadającą powyższym zależnościom. Poniższa tabela pokazuje, że operacje symetrii z omawianego przykładu tworzą grupę przemienną.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
 realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

	$L_2 \parallel y$	$P_{(010)}$	$C$	$E$
$L_2 \parallel y$	$E$	$C$	$P_{(010)}$	$L_2 \parallel y$
$P_{(010)}$	$C$	$E$	$L_2 \parallel y$	$P_{(010)}$
$C$	$P_{(010)}$	$L_2 \parallel y$	$E$	$C$
$E$	$L_2 \parallel y$	$P_{(010)}$	$C$	$E$

Reguła pierwsza może zostać uogólniona: grupę przemienną symetrii tworzą parzystokrotna oś obrotu, płaszczyzna symetrii prostopadła do osi oraz środek symetrii. Zgodnie z równaniami poniżej, obecność dwóch spośród tych symetrii implikuje obecność trzeciej. Równanie drugie należy interpretować następująco: złożenie płaszczyzny i środka symetrii daje oś  $L_2$  prostopadłą do płaszczyzny symetrii, ale może to być oś będąca podgrupą grupy parzystokrotnej osi obrotu.

- $L_{2n} \bullet C \Rightarrow P \perp L_{2n}$
- $P \bullet C \Rightarrow L_2 \perp P$
- $L_{2n} \bullet P \Rightarrow C$

### Reguła 2.

Omówiliśmy złożenie osi parzystokrotnej ze środkiem symetrii i płaszczyzną symetrii prostopadłą do osi. Rozważmy złożenie osi  $n$ -krotnej  $L_n$  z osią dwukrotną do niej prostopadłą. Dla prostoty rachunku wybierzmy  $L_2 \parallel z$  w układzie rombowym.

$$L_{2 \parallel z} \bullet L_{2 \parallel y} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = L_{2 \parallel x}$$

Wynikiem łącznego działania dwóch symetrii jest symetria kolejnej osi dwukrotnej prostopadłej do głównej osi  $L_{2 \parallel z}$ . Regułę można uogólnić następująco: złożenie osi  $n$ -krotnej z osią dwukrotną do niej prostopadłą daje  $n$  osi dwukrotnych prostopadłych do głównej osi  $L_n$ , a liczba osi  $L_2$  jest równa krotności osi głównej. Można stworzyć odpowiednią tabelę mnożenia grupowego, która pokaże, że grupę przemienną tworzą oś  $L_n$  i  $n$  osi dwukrotnych do niej prostopadłych. Reguła ma następujące konsekwencje. Występowanie  $n$  osi dwukrotnych przecinających się w jednym punkcie daje obecność osi  $L_n$  prostopadłej od osi dwukrotnych. Także występowanie osi  $L_2$  przecinających się pod kątem  $180/n^\circ$  daje obecność osi  $L_n$  prostopadłej od osi dwukrotnych.

- $L_n \bullet L_2 \perp L_n \Rightarrow nL_2 \perp L_n$
- Kąt między najbliższymi osiami  $L_2$  wynosi  $180/n^\circ$
- $nL_2 \Rightarrow L_n \perp nL_2$

### Reguła 3.

Rozważmy złożenie symetrii  $n$ -krotnej osi obrotu z płaszczyzną do niej równoległą. Do obliczeń wybierzmy  $L_{2 \parallel z}$ .



Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
 realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

$$L_{2||z} \bullet P_{(100)} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = P_{(010)}$$

Złożenie daje kolejną płaszczyznę symetrii równoległą do osi obrotu, a prostopadłą do pierwszej płaszczyzny. Tabela mnożenia grupowego wykaże, że grupę przemianą symetrii tworzą oś  $L_n$  i  $n$  płaszczyzn do niej równoległych, przecinających się pod kątem  $180/n^\circ$ . Występowanie dwóch płaszczyzn symetrii przecinających się pod takim kątem oznacza istnienie  $n$ -krotnej osi obrotu zgodnej z linią przecięcia płaszczyzn symetrii.

- $L_n \bullet P|| \Rightarrow nP||L_n$
- Kąt między najbliższymi płaszczyznami wynosi  $180/n^\circ$
- $nP \Rightarrow L_n || nP$

#### Reguła 4.

Ostatnia reguła opisuje złożenie parzystokrotnej osi inwersyjnych, płaszczyzn symetrii do niej równoległych i osi  $L_2$  do niej prostopadłych. Na podstawie prostego rachunku macierzowego można wykazać, że grupę tworzą parzystokrotna oś inwersyjna  $L_{2ni}$  oraz  $n$  osi dwukrotnych do niej prostopadłych i  $n$  płaszczyzn symetrii (osi dwukrotnych inwersyjnych, patrz Wykład 3) do niej równoległych. Osie dwukrotne inwersyjne i osie dwukrotne są położone naprzemiennie, a kąt między sąsiadującymi wynosi  $180/2n^\circ$ .

- $L_{2ni} \bullet L_2 \perp \Rightarrow nL_2 \perp L_{2ni} + nP||L_{2ni}$
- $L_{2ni} \bullet P|| \Rightarrow nL_2 \perp L_{2ni} + nP||L_{2ni}$

Zbiory elementów symetrii tworzące grupy przemienne nazywamy grupami punktowymi (klasami). Grupy punktowe opisują symetrię skończonej przestrzeni - cząsteczek lub komórki elementarnej. W przestrzeni  $E^3$  występują 32 grupy punktowe symetrii. Posługując się rachunkiem macierzowym lub omówionymi regułami składania operacji symetrii i tabelami mnożenia grupowego można wprowadzić wszystkie te grupy. Aby tego dokonać musimy jeszcze określić założenia, które dotychczas były przyjęte milcząco. Dotyczą one reguł wyboru osi układu i początku układu współrzędnych.

Przypomnijmy, że odpowiadające przekształceniom elementy symetrii to zbiory punktów niezmienniczych danego przekształcenia. Zakładamy, że wszystkie elementy symetrii zawierają punkt 000 (początek układu współrzędnych). Oznacza to, że jeśli w przestrzeni działa grupa punktowa symetrii złożona z kilku dozwolonych symetrii, to odpowiadające im elementy symetrii przechodzą przez początek układu współrzędnych. Za początek układu współrzędnych przyjmuje się jeden z punktów niezmienniczych wszystkich symetrii w danej grupie. Ponieważ w grupach zawierających symetrię środka, płaszczyzny symetrii i osie obrotu (zwykłe i inwersyjne) istnieje co najmniej jeden taki punkt, grupy te mają nazwę grup punktowych. Jako osie XYZ układu wybiera się najpierw proste równoległe do osi obrotu. Jeśli tych jest za mało, na osie układu wybiera się

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

proste prostopadłe do płaszczyzn symetrii, a jeśli i tego nie można wykonać, wybiera się wyróżniające się (najdłuższe) krawędzie kryształu.

Poniżej na **Rys. 5.1** pokazany jest sposób wyprowadzenia wszystkich 32 grup punktowych symetrii. Procedura polega na rozważeniu osi obrotu dozwolonych w periodycznej sieci krystalicznej, oraz ich łączeniu z symetrami środka, osi  $L_2$  prostopadłych, płaszczyzn P równoległych lub prostopadłych do osi głównej.

$n$	$\bar{n}$	$n/m$	$nm$	$n/2$	$\bar{n}m$	$n/mmm$	$nn$ lub $\bar{n}n$
		$(m \equiv 1/m)$		$(2 \equiv 12)$	$(2/m \equiv \bar{1}m)$	$(mm2 \equiv 1/mmm)$	
	$(\bar{2} \equiv m)$		$mm2$		$(\bar{4}2m)$	$m\bar{3}m$	
	$\bar{3}$	$\bar{6} \equiv 3/m$	$3m$	$32$	$\bar{3}m$	$6m2$	
	$\bar{4}$	$4/m$	$4mm$	$422$	$\bar{4}2m$	$4/m\bar{3}m$	
	$(\bar{6} \equiv 3/m)$	$6/m$	$6mm$	$622$	$(\bar{6}m2)$	$6/m\bar{3}m$	
				$(23)$	$(\bar{6}3m)$	$(m\bar{3})$	
				$(432)$	$(\bar{6}3m)$	$(m\bar{3}m)$	

Rys. 5.1

Na **Rys. 5.1** zastosowano symbole graficzne elementów symetrii takie, jak wprowadzone na Wykładzie 3. Osie obrotu opisane są odpowiednimi wielokątami foremnyymi. Każda z komórek rysunku zawiera rzut elementów symetrii grup punktowych oraz symbol międzynarodowy. Wprowadzenie elementów i zasad symboliki będzie przedmiotem kolejnego wykładu. Jednak dla zrozumienia rysunku wprowadzamy elementy zestawione w tabeli poniżej. W symbolice międzynarodowej symbolem osi  $L_n$  jest liczba  $n$  oznaczająca krotność osi obrotu. Symbolem osi inwersyjnej jest  $\bar{n}$ , a symbolem płaszczyzny symetrii jest litera  $m$ .

Wprowadzimy też dwa pojęcia. Położenie szczególne – punkt będący punktem niezmienniczym jakiegś symetrii w grupie, czyli należący do jakiegoś elementu symetrii. Położenie ogólne – punkt poza elementem symetrii, a więc wykazujący tylko symetrię tożsamościową.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
 realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

## 6. Grupy punktowe symetrii. Stosowana symbolika.

Zbiory elementów symetrii tworzące grupy przemienne nazywamy grupami punktowymi (klasami). Grupy punktowe opisują symetrię skończonej przestrzeni - cząsteczek lub komórki elementarnej. W przestrzeni  $E^3$  występują 32 grupy punktowe symetrii. Posługując się rachunkiem macierzowym lub omówionymi regułami składania operacji symetrii i tabelami mnożenia grupowego można wprowadzić wszystkie te grupy. Każda z grup punktowych symetrii ma swój symbol.

Najprostsza jest symbolika Grota. Jest to lista wszystkich symetrii działających w danej grupie. Posługuje się ona symbolami  $L_n$  i  $L_{ni}$  dla osi obrotu, P dla płaszczyzn symetrii, C dla środka i E dla tożsamości.

Symbolika międzynarodowa Hermanna-Mauguina stosowana jest w krystalografii. Jej zaletą jest łatwość opisanie grup symetrii zawierających uogólnione symetrie (połączone z translacją), które występują w grupach przestrzennych symetrii. W symbolice międzynarodowej symbolem osi  $L_n$  jest liczba n oznaczająca krotność osi obrotu. Symbolem osi inwersyjnej jest  $\bar{n}$ , a symbolem płaszczyzny symetrii jest litera m. Symbole są wielomiejscowe, przy czym każde miejsce w symbolu opisuje symetrię jednego kierunku lub kilku kierunków równoważnych. Jeśli oś obrotu i płaszczyzna symetrii do niej prostopadła opisują symetrię tego samego kierunku, zapisuje się to na jednym miejscu łącząc symbole kreską ułamkową (lub ukośnikiem).

	Symbol Grotha	S. międzynarodowy
Tożsamość E	$L_1$	1
Symetria środka	C	$\bar{1}$
Płaszczyzna	P	m
Oś n-krotna	$L_n$	n
Oś n-krotna inwersyjna	$L_{ni}$	$\bar{n}$

Symbolika międzynarodowa stosowana jest w całej literaturze krystalograficznej i chemicznej, gdzie zawarte są wyniki badań strukturalnych kryształów. Dlatego ważne jest poznanie zasad tej symboliki. Każdy układ krystalograficzny ma swoje reguły rządzące tą symboliką.

1. Układ trójskośny. Parametry komórki elementarnej to  $a_0 \neq b_0 \neq c_0$  oraz  $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ . Ze względu na dowolne wartości kątów, w tym układzie brak elementów kierunkowych. Można natomiast zrealizować symetrię tożsamości lub środka, czyli osi 1-krotnej inwersyjnej. Dlatego możliwe są tylko dwie grupy punktowe symetrii. Symbol jest jednomiejscowy i informuje o braku lub istnieniu symetrii środka:

1;  $\bar{1}$ .

2. Układ jednoskośny:  $a_0 \neq b_0 \neq c_0$  oraz  $\alpha = \gamma = 90^\circ < \beta$ . Obok E i C można wykonać symetrię  $L_{2\parallel y}$ ,  $P_{\perp y}$  lub obie, co zgodnie z rachunkiem macierzowym daje także symetrię środka. Daje to trzy możliwe

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

grupy punktowe. Symbol międzynarodowy ma tylko jedno miejsce opisujące symetrię kierunku Y [010]:

2, m, 2/m

3. Układ rombowy -  $a_0 \neq b_0 \neq c_0$  oraz  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Każdy z kierunków osi układu jest podobny do jednoskośnego kierunku Y – jest prostopadły do dwóch pozostałych osi. Dlatego każdy może mieć symetrię osi  $L_2$  lub  $P_\perp$ . Ze względu na możliwe różnice symetrii symbol jest trzyniejskowy – opisuje kolejno symetrie kierunków [100], [010], [001]. Rachunek macierzowy wskazuje na trzy możliwe grupy punktowe o symbolach :

222, mm2 oraz 2/m2/m2/m.

Należy dodać komentarz. W grupie mm2 oś Z wybiera się równoległe do jedynej osi obrotu. W trzeciej grupie mamy osie dwukrotne równoległe do każdego kierunku X,Y,Z oraz prostopadłe do nich płaszczyzny, co daje symetrię środka. Zgodnie z regułą składania osi obrotu z płaszczyznami równoległymi, do utworzenia tej grupy wystarczą trzy wzajemnie prostopadłe płaszczyzny symetrii. Dlatego w literaturze stosuje się symbol skrócony mmm.

4. Układ tetragonalny:  $a=b \neq c$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Zgodnie z nazwą układu, może wystąpić symetria osi czterokrotnej. Kształt komórki elementarnej wskazuje na możliwą symetrię osi  $L_4$  lub  $L_{4i}$  równoległe do osi Z układu, kierunki osi X i Y mogą mieć symetrię osi  $L_2$  lub płaszczyzn do nich prostopadłych. Jednak reguły składania wskazują, że osi  $L_{2\perp Z}$  lub płaszczyzn  $P_{\parallel Z}$  musi być tyle, jak krotność osi, czyli cztery. Dlatego symbol międzynarodowy ma trzy miejsca opisujące symetrię kierunków Z, X,Y, oraz [110] i  $[\bar{1}10]$ . Należy zauważyć, że osie X i Y są związane obrotem o  $90^\circ$  wokół osi z, podobnie jak kierunki [110] i  $[\bar{1}10]$ . Dlatego te pary kierunków związane symetrią są opisane na tym samym miejscu symbolu. Rozważanie możliwych grup prowadzi do pięciu grup punktowych budowanych na osi  $L_4$ : oraz dwóch grup zawierających oś inwersyjną

4; 4/m; 422; 4mm; 4/m2/m2/m;  $\bar{4}$ ;  $\bar{4}2m$

Symbol skrócony dla grupy 4/m2/m2/m to 4/mmm.

5. Układ regularny:  $a=b=c$   $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Każdy z kierunków osi jest analogiczny do tetragonalnego kierunku Z i może mieć symetrię osi  $L_4$ . Ze względu na identyczność osi X,Y,Z zawsze występują 4 osie  $L_3$  na kierunkach przekątnych przestrzennych komórki (cztery kierunki : [111] i równoważne). Dodatkowo do każdego kierunku osi X,Y,Z musimy rozpatrzeć 4 kierunki prostopadłe tak jak w układzie tetragonalnym z możliwą symetrią osi dwukrotnych lub płaszczyzn. Ze względu na równoważne symetrycznie kierunki związane wymienionymi osiami obrotu, symbol trzyniejskowy opisuje symetrię kierunków X,Y,Z, [111] i równoważnych oraz [110] i równoważnych. Można to opisać następująco: pierwsze miejsce odpowiada symetrii kierunków krawędzi komórki elementarnej (3x), drugie symetrii przekątnych przestrzennych komórki (4x) a trzecie symetrii przekątnych między osiami X,Y,Z (6x). Możliwe grupy to

23; 2/m3; 432; 4/m32/m;  $\bar{4}3m$ .

Symbole skrócone dla grup 2/m3 i 4/m32/m to m3 i m3m.

6. Układ trygonalny z wyborem osi heksagonalnym  $a=b \neq c$   $\alpha = \beta = 90^\circ$   $\gamma = 120^\circ$  lub romboedrycznym  $a=b=c$ ;  $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ . Nazwa sugeruje symetrię osi trzykrotnej na kierunku przekątnej przestrzennej (romboedryczna komórka) lub kierunku Z (heksagonalny układ osi). Symbol jest dwumiejskowy. Pierwsze miejsce opisuje symetrię kierunku Z drugie kierunków X,Y,U prostopadłych do Z. W

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
 realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

komórce romboedrycznej odpowiednio przekątnej oraz kierunków do niej prostopadłych. Grupy punktowe oparte są na symetrii osi  $L_3$  lub  $L_{3i}$  :

3;  $3_2$ ;  $3m$ ;  $\bar{3}$ ;  $\bar{3}2/m$

Dla grupy  $\bar{3}2/m$  stosuje się symbol skrócony  $\bar{3}m$ .

7. Układ heksagonalny:  $a=b \neq c$   $\alpha=\beta=90^\circ$   $\gamma=120^\circ$ . W nazwie zawarta jest najwyższa symetria osiowa – osi  $L_6$  lub  $L_{6i}$ . Zgodnie z geometrią komórki elementarnej taka symetria może charakteryzować kierunek osi Z. Prostopadle do tej osi istnieją trzy kierunki odległe od siebie o  $120^\circ$  i mogące mieć symetrię osi dwukrotnej lub płaszczyzny symetrii i wybrane za osie X, Y, U, oraz jeszcze trzy na przekątnych pomiędzy nimi (reguły składania osi z osiami 2-krotnymi prostopadłymi lub płaszczyznami równoległymi). Dlatego symbol jest trzymiejscowy. Analogicznie do symbolu w układzie tetragonalnym, pierwsze miejsce opisuje symetrię kierunku Z, drugie symetrię osi X, Y, U, a trzecie symetrię przekątnych między tymi osiami. Możliwe grupy punktowe symetrii:

6;  $6/m$ ;  $622$ ;  $6mm$ ;  $6/m2/m2/m$ ;  $\bar{6}$ ;  $\bar{6}2m$

Dla grupy  $6/m2/m2/m$  symbol skrócony to  $6/mmm$ .

W chemii teoretycznej oraz spektroskopii stosuje się symbolikę Schoenflisa. Podstawą tej symboliki są osie obrotu o najwyższej krotności. Symbolika opiera się na założeniu, że główna oś obrotu jest pionowa. Symbolem grupy złożonej z tożsamości i osi  $L_n$  jest  $C_n$ , gdzie n w dolnym indeksie oznacza krotność osi obrotu. Dla osi inwersyjnej  $L_{ni}$  symbolem jest  $C_{ni}$ . Płaszczyzny symetrii opisuje się dodając w dolnym indeksie literę opisującą położenie płaszczyzny względem osi głównej. Płaszczyznę prostopadłą do osi głównej oznacza się literą h (*horizontal*), płaszczyznę równoległą literą v (*vertical*) lub d (*diagonal*). Zespół osi symetrii  $L_n + nL_2$  oznacza się symbolem  $D_n$ . Symbole specjalne dla grupy ze środkiem symetrii i lub z płaszczyzną to  $C_i$  i  $C_s$ . Symbole dla grup punktowych układu regularnego to T,  $T_h$ ,  $T_d$ , O,  $O_h$ , z tetraedrycznym lub oktaedrycznym układem osi symetrii (odpowiednio T i O). Zestawienie zasad symboliki pokazuje poniższa tabela.

1.	$L_n$	$C_n$
2.	$L_{ni}$	$C_{ni}$
3.	$L_n + n L_{2\perp}$	$D_n$
4.	$L_n + n P_{\parallel}$	$C_{nv}$
5.	$L_n + P_{\perp}$	$C_{nh}$
6.	$L_n + n L_{2\perp} + P_{\perp} + n P_{\parallel}$	$D_{nh}$
7.	P	$C_s$
8.	$L_{1i}$	$C_i$
9.	$3L_2 + 4L_3$	T
10.	$3L_2 + 4L_3 + 3P + C$	$T_h$
11.	$3L_4 + 4L_3 + 6L_2$	O
12.	$3L_4 + 4L_3 + 6L_2 + 9P + C$	$O_h$
13.	$3L_{4i} + 4L_3 + 6P$	$O_d$

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych” realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Symbolika międzynarodowa, Grota i Schoenflisa dla wszystkich 32 grup punktowych symetrii określonych w trójwymiarowej przestrzeni jest zestawiona na **Rys. 6.1**. Jest on odpowiednikiem **Rys. 5.1** z poprzedniego wykładu.

$n$	$\bar{n}$	$n/m$	$nm$	$n/2$	$\bar{nm}$	$n/mmm$	$nn$ lub $\bar{n}n$
1 $L^1$ $C_1$ $L^1$	$\bar{1}$ $C$ $C_1$ $C$	$(m \equiv 1/m)$	$m$ $P_y$ $C_2$ $P$	$(2 \equiv 12)$	$(2/m \equiv \bar{1}m)$	$(mm2 \equiv 1/mmm)$	23 $L^3_1 L^3_2$ $T$ $4L^3 3L^2$
2 $L^2$ $C_2$ $L^2$	$(\bar{2} \equiv m)$	$2/m$ $L^2_y C$ $C_{2h}$ $L^2 PC$	$mm2$ $L^2_x P_y$ $C_{2v}$ $L^2 2P$	222 $L^2_x L^2_y$ $D_2$ $3L^2$	$(\bar{4}2m)$	$mmm$ $L^2_x L^2_y C$ $D_{2h}$ $3L^2 3PC$	$m\bar{3}$ $L^3_x L^3_y C$ $T_h$ $4L^3 3L^2 3PC$
3 $L^3$ $C_3$ $L^3$	$\bar{3}$ $L^3 C$ $C_{3i}$ $L^3 C$	$\bar{6}$ $L^3_x P_z$ $C_{3h}$ $L^3 P$	$3m$ $L^3_x P_y$ $C_{3v}$ $L^3 3P$	32 $L^3_x L^3_y$ $D_3$ $L^3 3L^2$	$\bar{3}m$ $L^3_x L^3_y C$ $D_{3d}$ $L^3 3L^2 3PC$	$\bar{6}m2$ $L^3_x L^3_y P_z$ $D_{3h}$ $L^3 3L^2 4P$	$\bar{4}3m$ $A^4_x A^4_y$ $T_d$ $3A^4 4L^3 6P$
4 $L^4$ $C_4$ $L^4$	$\bar{4}$ $A^4_x$ $S_4$ $A^4$	$4/m$ $L^4_x C$ $C_{4h}$ $L^4 PC$	$4mm$ $L^4_x P_y$ $C_{4v}$ $L^4 4P$	422 $L^4_x L^4_y$ $D_4$ $L^4 4L^2$	$\bar{4}2m$ $A^4_x L^2_y$ $D_{2d}$ $A^4 2L^2 2P$	$4/mmm$ $L^4_x L^4_y C$ $D_{4h}$ $L^4 4L^2 5PC$	432 $L^4_x L^4_y$ $O$ $3L^4 4L^3 6L^2$
6 $L^6$ $C_6$ $L^6$	$(\bar{6} \equiv 3/m)$	$6/m$ $L^6_x C$ $C_{6h}$ $L^6 PC$	$6mm$ $L^6_x P_y$ $C_{6v}$ $L^6 6P$	622 $L^6_x L^6_y$ $D_6$ $L^6 6L^2$	$(\bar{6}m2)$	$6/mmm$ $L^6_x L^6_y C$ $D_{6h}$ $L^6 6L^2 7PC$	$m\bar{3}m$ $L^4_x L^4_y C$ $O_h$ $3L^4 4L^3 6L^2 9PC$
				(23) (432)	$(\bar{4}3m)$	$(m\bar{3})$ $(m\bar{3}m)$	

**Rys. 6.1**

Poznanie zasad symboliki, w szczególności symboliki międzynarodowej stosowanej w krystalografii, jest istotne dla zrozumienia literatury i danych strukturalnych zawartych w wielu publikacjach lub w bazie danych strukturalnych Cambridge Structural Database (CSD).

Należy zwrócić uwagę na fakt, że w grupach punktowych wszystkie elementy symetrii przechodzą przez początek układu współrzędnych w punkcie 000. Rozważmy grupę o symbolu 222. Ponieważ mamy trzy miejsca w symbolu i tylko osie dwukrotne, symbol opisuje grupę punktową układu rombowego. Jeśli tak, to kolejne miejsca w symbolu opisują symetrię kierunków X, Y i Z układu krystalograficznego. Można określić ogólne współrzędne punktów niezmienniczych przekształceń. Oś X odpowiada zbiorowi punktów  $\{x00\}$ , dla osi Y to zbiór punktów  $\{0y0\}$  a oś Z to zbiór  $\{00z\}$ . Każdy punkt o współrzędnych podanych powyżej ma symetrię osi dwukrotnej. Istnieje jeden punkt spełniający wszystkie wymienione warunki – to punkt 000. Ten punkt ma zawsze najwyższą dozwoloną symetrię w każdej grupie punktowej – tutaj symetrię 222. Takie położenia w przestrzeni o symetrii danej grupy punktowej określamy jako położenia szczególne, i odpowiadają one nietożsamościowej symetrii w danej grupie. Jednocześnie dowolny punkt o współrzędnych xyz nie ma takiej symetrii, a więc ma tylko symetrię 1 (tożsamościową). Takie położenia nazywamy położeniami ogólnymi.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
 realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

## 7. Grupy punktowe symetrii. Punkty równoważne symetrycznie.

Elementami grup punktowych są przekształcenia izometryczne, czyli zachowujące odległości: osie obrotu, płaszczyzny, środek symetrii i tożsamość. Operacje odpowiadające tym elementom opisuje się macierzami o wymiarze 3x3. Taki opis przekształceń stosuje się do obliczenia współrzędnych punktów równoważnych symetrycznie (związanych symetrią) zgodnie z równaniem:

$$\begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}$$

W tym miejscu należy przypomnieć, że operacje symetrii działające w kryształach można rozpoznać analizując morfologię czyli zewnętrzny pokrój kryształów (Rys. 3.1 Wykład 3). Ściany kryształów związane symetrią (izometrią) mają identyczny kształt i wielkość. Przyjrzyjmy się temu stwierdzeniu. Płaszczyzna (hkl) definiowana jest w przestrzeni przez trzy punkty przecięcia osi układu:  $H[a_0/h, 0, 0]$ ,  $K[0, b_0/k, 0]$  i  $L[0, 0, c_0/l]$  lub równoważnie przez wektor  $\mathbf{H}[h, k, l]$ . Symetria  $S$  przekształca te punkty w inne, równoważne symetrycznie zgodnie z zależnością:  $\mathbf{H}'[h', k', l'] = \mathbf{S}\mathbf{H}$

$$h' = \begin{pmatrix} s_{11} \\ s_{21} \\ s_{31} \end{pmatrix} \mathbf{H} \quad k' = \begin{pmatrix} s_{12} \\ s_{22} \\ s_{32} \end{pmatrix} \mathbf{H} \quad l' = \begin{pmatrix} s_{13} \\ s_{23} \\ s_{33} \end{pmatrix} \mathbf{H}$$

Rachunek pozwalający wyliczyć wskaźniki w symbolu Millera płaszczyzny będącej obrazem (hkl) przedstawiono na przykładzie poniżej.

Ściana (hkl) ma ścianę równoważną w przekształceniu  $L_4||z$

$$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} h' &= 0h + 1k + 0l = k \\ k' &= -1h + 0k + 0l = -h \\ l &= 0h + 0k + 1l = l \end{aligned}$$

Ściany (hkl) (k,-h,l) są związane symetrią, równoważne symetrycznie - mówimy, że należą do jednej postaci. W krytalografii definiuje się postać jako zbiór płaszczyzn (ścian) związanych wszystkimi symetriami w danej grupie symetrii.

W konsekwencji można zapisać równanie w postaci znacznie upraszczającej rachunki:

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
 realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

$$\begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ h \\ l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} h' \\ k' \\ l' \end{pmatrix}$$

Ta sama macierz osi obrotu wiąże płaszczyzny (hkl) i (k,-h,l) albo atomy (punkty) x,y,z i y,-x,z. Jeśli cofniemy się do **Rys. 5.1**, to przekonamy się, że w wielu grupach mamy liczne przekształcenia generujące punkty lub ściany równoważne symetrycznie. Powstaje pytanie, ile takich punktów jest w każdej z grup punktowych.

Aby na to odpowiedzieć musimy przyjrzeć się liczbie punktów równoważnych symetrycznie dla pojedynczych symetrii. Poniżej zestawione są dane dla symetrii występujących w grupach punktowych. Liczba punktów równoważnych symetrycznie (lprs) uwzględnia punkt xyz i wszystkie jego obrazy w danym przekształceniu.

1. Tożsamość  $E(x,y,z) = (x,y,z)$   
 Liczba punktów równoważnych symetrycznie: 1
2. Symetria środka  $C(x,y,z) = (-x,-y,-z)$   
 Liczba punktów równoważnych symetrycznie: 2
3. Symetria osi dwukrotnej np.  $L_{2[100]}(x,y,z) = (x,-y,-z)$   
 Liczba punktów równoważnych symetrycznie: 2
4. Symetria płaszczyzny np.  $P_{(100)}(x,y,z) = (-x,y,z)$   
 Liczba punktów równoważnych symetrycznie: 2
5. Oś obrotu n-krotne  
 $(L_2)^2 = E$  Liczba punktów równoważnych symetrycznie: 2  
 $(L_3)^3 = E$  Liczba punktów równoważnych symetrycznie: 3  
 $(L_4)^4 = E$  Liczba punktów równoważnych symetrycznie: 4  
 $(L_6)^6 = E$  Liczba punktów równoważnych symetrycznie: 6
6. Oś inwersyjne to złożenie osie symetrii i środka symetrii  
 $L_{1i} = C$  Liczba punktów równoważnych symetrycznie: 2  
 $L_{2i} = P$  Liczba punktów równoważnych symetrycznie: 2  
 $L_{3i} = L_3C$  Liczba punktów równoważnych symetrycznie: 6  
 $L_{4i}$  Liczba punktów równoważnych symetrycznie: 4  
 $L_{6i} = L_3P$  Liczba punktów równoważnych symetrycznie: 6

Znając działanie pojedynczych operacji symetrii można poddać analizie poszczególne grupy punktowe. Weźmy grupę 2 ( $C_2$ ). Jediną izometrią nietożsamościową jest symetria osi  $L_2$ , a ta ma 2 punkty równoważne symetrycznie. Jednak dodanie innych przekształceń komplikuje obraz. W grupie 2/m ( $C_{2h}$ ) mamy oś  $L_2$  [010], C oraz płaszczyznę P(010) prostopadłą do osi.

Złożenie elementów symetrii zwiększa liczbę punktów równoważnych symetrycznie. Zgodnie z regułami składania:  $L_2 * C = P$  albo  $P * C = L_2$  albo  $L_2 * P = C$ . Poszukajmy wszystkich punktów równoważnych symetrycznie do punktu xyz. Zależności pokazane są na schemacie poniżej.



Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
 realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

$$\begin{array}{ccccc}
 x,y,z & \rightarrow & C & \rightarrow & -x,-y,-z \\
 \downarrow & & & & \downarrow \\
 L_2 & & P & & L_2 \\
 \downarrow & & & & \downarrow \\
 -x,y,-z & \rightarrow & C & \rightarrow & x,-y,z
 \end{array}$$

Przekształcenie w wierszach odpowiada obrazom punktów w symetrii środka C. Przekształcenie w kolumnach to symetria osi 2-krotnej. Natomiast punkty położone na przekątnej są związane wzajemnie symetrią płaszczyzny. Jednak punktów równoważnych symetrycznie jest tylko 4 a nie 8, co można by podejrzewać licząc iloczyn liczby punktów związanych każdą symetrią w omawianej grupie  $2/m$ . Dlaczego tak jest? Pierwsza reguła składania symetrii przytoczona powyżej mówi, że obecność dwóch spośród trzech przekształceń daje trzecią symetrię. Dlatego tylko dwa przekształcenia są niezależne, a trzecie jest rezultatem łącznego działania dwóch poprzednich. Liczbę punktów równoważnych symetrycznie można obliczyć jako iloczyn odpowiednich liczb dla pojedynczych przekształceń niezależnych w danej grupie symetrii, a przekształcenia niezależne określa rachunek macierzowy lub reguły składania. W omawianej grupie liczba punktów

$$lprs = 2 \times 2 = 4.$$

Definiuje się część asymetryczną przestrzeni jako odwrotność liczby punktów równoważnych symetrycznie. Dla przytoczonej grupy punktowej część asymetryczna przestrzeni wynosi  $1/4$ .

W grupie  $422$  mamy: oś  $L_4[001]$  z czterema punktami równoważnymi symetrycznie, oraz 4 osie  $L_2$  – każda po 2 punkty równoważne symetrycznie. Jednak liczba punktów równoważnych symetrycznie, zgodnie z drugą regułą składania ( $L_4 \bullet L_2 \Rightarrow 4L_2$ ) to :  $lprs = 4 \times 2 = 8$

W grupie  $4/m \ 3 \ 2/m$  układu regularnego mamy 3  $L_4$ , 4  $L_3$ , 6  $L_2$ , 9P i C. Jednak zgodnie z regułami składania osi obrotu, płaszczyzn równoległych do nich i środka symetrii, elementami niezależnymi jest jedna oś 4-krotna, jedna oś 3-krotna, jedna oś 2-krotna i środek symetrii. Dlatego zgodnie z rachunkiem jest 48 punktów równoważnych symetrycznie.

$$lprs = 4 \times 3 \times 2 \times 2 = 48$$

Trzeba podkreślić, że tak obliczamy liczbę punktów w położeniu ogólnym. Dla położen szczególnych w danej grupie symetrii istnieją symetrie przekształcające punkt w ten sam punkt. Punkt w położeniu szczególnym, jako należący do elementu symetrii, jest niezmienniczy w odpowiadającym przekształceniu. Dlatego w takim przypadku liczba punktów równoważnych symetrycznie jest mniejsza od liczby  $lprs$  o czynnik związany z danym elementem symetrii. Np. dla grupy  $422$  i punkty położonego na osi 4-krotnej, liczba punktów powiązanych symetrią to  $4 \times 2 / 4 = 2$ . Dla punktu położonego na osi  $L_3$  w omawianej grupie  $4/m \ 3 \ 2/m$  to  $4 \times 3 \times 2 \times 2 / 3 = 16$ .

Podsumujmy właściwości grup punktowych.

1. Grupy punktowe opisują symetrię skończonej przestrzeni: cząsteczek lub pojedynczej komórki elementarnej.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

2. Symetrie względem punktu, prostej i płaszczyzny wraz z działaniem grupowym spełniają warunki (wykonalność, łączność, element neutralny, element przeciwny) dając grupy przemienne

3. Wszystkie elementy symetrii przecinają się co najmniej w jednym punkcie, co oznacza że istnieje co najmniej jeden punkt niezmienniczy wszystkich symetrii w danej grupie punktowej (punkt i jego obraz są identyczne)

4. Jeden ze wspólnych punktów niezmienniczych wszystkich symetrii w grupie definiuje początek układu 0,0,0. W grupach centrosymetrycznych początek układu pokrywa się ze środkiem symetrii

5. Położenia szczególne - punkty należące do elementu symetrii odpowiadającego operacji w danej grupie - punkty niezmiennicze.

6. Położenie ogólne - punkty nie są niezmiennicze w żadnej izometrii w danej grupie - mają symetrię  $C_1$ .

7. Punkty równoważne symetrycznie to punkt xyz oraz jego obrazy we wszystkich symetriach.

8. Do opisu struktury potrzebny opis części asymetrycznej (jedna ściana w postaci {hkl} w danej grupie punktowej lub atomy dające jako obraz wszystkie pozostałe) oraz przekształcenia w danej grupie wraz z ich macierzowymi operatorami.

9. Liczba punktów równoważnych symetrycznie jest obliczana jako iloczyn liczby punktów wiązanych pojedynczymi przekształceniami niezależnymi w danej grupie, generującymi pozostałe symetrie zgodnie z regułami składania.

Zrozumienie zasad rządzących grupami symetrii, w tym możliwych położen szczególnych, pozwala na wnioskowanie o możliwej budowie cząsteczek. Symetria cząsteczki odpowiada symetrii grupy punktowej, w tym każdej podgrupy grup punktowych. Przeanalizujemy kilka przykładów.

### **Kompleks $[\text{NiCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ ma symetrię $\bar{1}$ .**

W tej grupie działa symetria środka z dwoma punktami równoważnymi symetrycznie. Jeśli znamy objętość komórki elementarnej, to pomiar gęstości  $d$  pozwala wyliczyć liczbę cząsteczek w komórce. Gęstość definiujemy jako iloraz masy i objętości, a masa zależy od masy cząsteczkowej związku  $M$  oraz liczby cząsteczek w komórce elementarnej  $Z$ :

$$d = \frac{m}{V} = \frac{1.6604ZM}{V} \Rightarrow Z = \frac{1.6604M}{dV}$$

Liczba 1.6604 jest równoważnikiem gramowym jednostki masy cząsteczkowej, jeśli objętość komórki elementarnej wyrazimy w  $\text{\AA}^3$ , jednostkach dopuszczonych do stosowania w literaturze naukowej, choć spoza układu SI. Możemy rozważyć kilka przypadków obliczonej wartości  $Z$ :

$Z=1$  Symetria cząsteczki  $\bar{1}$  z jonem Ni w punkcie 0,0,0 bo jest to jedyny jon Ni w cząsteczce. Musi zatem być w punkcie niezmienniczym symetrii środka. Symetria cząsteczki może być spełniona tylko dla izomeru trans z architekturą płaskokwadratową sfery koordynacyjnej. Symetria środka wyklucza kompleksy o geometrii tetraedrycznej. Należy dodać, że przy takiej symetrii cząsteczki oba wiązania Ni-Cl mają jednakową długość, a kąt Cl-Ni-Cl ma wartość  $180^\circ$ . To samo dotyczy wiązań Ni-N(imidazol).

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych” realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

$Z=2$  Symetria cząsteczki 1. Wszystkie atomy, w tym Ni zajmują położenie ogólne, stąd budowa cząsteczki jest dowolna.

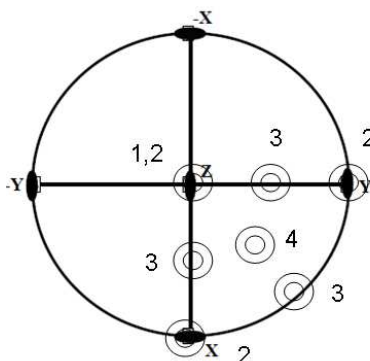
Jeśli obliczona wartość  $Z$  wyniesie 4, to w części asymetrycznej mamy 2 cząsteczki kompleksu. Inne wartości  $Z$  to kombinacja cząsteczek o symetrii środka i symetrii tożsamościowej.

### Kryształ difluorometanu $\text{CH}_2\text{F}_2$ ma symetrię 2.

Jest to jednoskośna grupa symetrii z jedną osią  $L_2$ , więc mamy 2 punkty równoważne symetrycznie. Z pomiaru gęstości obliczamy  $Z=2$  lub  $Z=1$ . Symetria cząsteczki:

$Z = 2$ . Symetria  $L_1$  – jest to położenie ogólne

$Z = 1$ . Symetria osi  $L_2$ . Ponieważ mamy tylko jeden atom węgla, musi on być w punkcie niezmienniczym czyli na osi dwukrotnej. Ponieważ w układzie jednoskośnym oś  $L_2$  ma kierunek  $[010]$  i przechodzi przez początek układu współrzędnych, to atom węgla ma współrzędne  $0y0$ . Oś obrotu przechodzi na dwusiecznej kątów H-C-H i F-C-F



Rys. 7.1

Rozważmy bardziej złożony przykład. **Kryształ zawierający cząsteczki wody krystalizuje w grupie mmm. Jaka jest budowa cząsteczki?**

W grupie rombowej mmm, której pełny symbol międzynarodowy to  $2/m\ 2/m\ 2/m$ , mamy następujące symetrie :  $3L_2$ ,  $3P$ ,  $C$ . Jak w każdej grupie punktowej elementy symetrii przecinają się w jednym punkcie, który jest początkiem układu współrzędnych (Rys. 7.1).

W tej grupie mamy kilka położenia szczególnych oraz położenie ogólne. Możliwe położenia odpowiadające kolejnym punktom na rysunku charakteryzują się różną symetrią :

- Punkt 1: cząsteczka leży wokół punktu  $0,0,0$ . Taka cząsteczka ma symetrię mmm. Rachunek macierzowy wykaże, że każda symetria przekształca ten punkt w niego samego. Oznacza to, że w rozważanej grupie liczba punktów (cząsteczek) o symetrii mmm w komórce elementarnej  $Z=1$ .

- Punkty 2: cząsteczka leży na jednej z osi dwukrotnych. Takie położenie oznacza jednak symetrię  $mm2$ , gdyż cząsteczka musi jednocześnie wykazać symetrię dwóch prostopadłych płaszczyzn przecinających się wzdłuż  $L_2$ . Położenie szczególne o takiej symetrii odpowiada współrzędnym  $x00$ ,  $0y0$  lub  $00z$ . Można wykazać, że dla każdej z tych możliwości liczba punktów równoważnych symetrycznie w grupie mmm wynosi  $Z=2$ .

- Punkty 3: położenie szczególne na płaszczyznach symetrii, poza osiami  $L_2$ . Odpowiada to współrzędnym  $0yz$  ( $P \perp X$ ),  $x0z$  ( $P \perp Y$ ) lub  $xy0$  ( $P \perp Z$ ). Symetria punktu to  $m$ , i tylko dla tego

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

przekształcenia jest to punkt niezmienniczy. Dla każdej z tych możliwości liczba punktów równoważnych symetrycznie wynosi  $Z=4$

- Punkt 4: to położenie ogólne, bez lokalnej symetrii, czyli odpowiadające symetrii  $L_1$ . Liczba punktów o takiej symetrii w grupie mmm  $Z=8$ .

Liczba punktów równoważnych symetrycznie (w położeniu ogólnym) może być wyliczona jako iloczyn  $lprs$  dla symetrii niezależnych. Tu są to trzy spośród siedmiu  $\{ 3L_2, 3P, C \}$ . Dlatego  $lprs = 2 \times 2 \times 2 = 8$ . Część niezależna symetrycznie przestrzeni jest definiowana przez niezależne elementy symetrii i obliczana jako odwrotność liczby punktów równoważnych symetrycznie. Pomiar gęstości kryształu pozwoli obliczyć liczbę cząsteczek w komórce elementarnej dając  $Z=8$ ,  $Z=4$ ,  $Z=2$  lub  $Z=1$ . Jakie to ma konsekwencje dla możliwej symetrii cząsteczki wody?

$Z=8$ . Cząsteczka leży w położeniu ogólnym – nie znamy jej położenia, a cząsteczka nie ma symetrii nietożsamościowej. (Punkt 4 **Rys. 7.1**)

$Z=4$ , Cząsteczka w położeniu szczególnym. Iloraz  $Z/lprs = 4/8$  daje połowę cząsteczki w części asymetrycznej. Spośród omówionych możliwości w grupie mmm, cząsteczka może wykazać tylko symetrię  $m$ . Stąd współrzędne atomu  $O[0,y,z]$  lub  $O[x,0,z]$  lub  $O[x,y,0]$  (Punkt 3 **Rys. 7.1**). Położenie cząsteczki względem płaszczyzny może być dwojakie. Pierwsze: atomy cząsteczki leżą w płaszczyźnie, dlatego każdy z nich jest niezmienniczy w tym przekształceniu. Nie ma żadnej symetrii wiążącej położenia dwóch atomów wodoru, wiązania O-H są różne. Drugie: płaszczyzna  $P$  jest prostopadła do płaszczyzny definiowanej przez atomy cząsteczki wody i przechodzi przez dwusieczną kąta między wiązaniami O-H. Położenie atomu  $O$  odpowiada punktowi niezmienniczemu dla symetrii płaszczyzny. Jednak 2 atomy wodoru muszą być związane symetrią płaszczyzny, co powoduje, że wiązania O-H są jednakowe. Rodzi się pytanie, czy obie dyskutowane płaszczyzny symetrii mogą wystąpić jednocześnie? To właśnie punkt następny.

$Z=2$ . Położenie szczególne z symetrią dwóch prostopadłych płaszczyzn, których złożenie daje też symetrię osi  $L_2$  - symetria  $mm2$ . Atom tlenu ma współrzędne  $O[x,0,0]$  lub  $O[0,y,0]$  lub  $O[0,0,z]$ , i jest niezmienniczy w każdym z tych przekształceń. Jednak atomy wodoru leżą tylko na płaszczyźnie  $P$  zgodnej z płaszczyzną definiowaną przez 3 atomy cząsteczki. Ich współrzędne są związane pozostałymi symetriami w podgrupie np.  $H1 [0yz]$  i  $H2 [0,-y,z]$ .

$Z=1$ . Położenie szczególne wokół punktu  $000$  - symetria mmm, a więc także symetria środka. W cząsteczce jest jeden atom tlenu, więc byłoby możliwe  $O[0,0,0]$ . Jednak kąt walencyjny H-O-H jest różny od  $180^\circ$  a to wyklucza możliwość symetrii środka dla cząsteczki wody. Takie położenie jest niemożliwe, chyba, że występuje nieuporządkowanie statystyczne położenia cząsteczki.

Takiej analizie można poddać każdą grupę symetrii. Jeśli iloraz  $Z/lprs$  wynosi 1 lub jest inną liczbą naturalną, mamy położenie ogólne cząsteczki. Nie można zatem podać współrzędnych atomów ani symetrii cząsteczki w badanym kryształcie. Jeśli pomiar gęstości kryształu da liczbę  $Z$  mniejszą od  $lprs$ , to oznacza położenie szczególne, a więc symetrię własną cząsteczki. Wtedy mając możliwe symetrie dla położenia szczególnych można policzyć atomy danego pierwiastka i rozważyć, czy muszą być punktami niezmienniczymi symetrii, jak w omówionych przykładach, czy może są związane symetriami jak atomy w cząsteczce benzenu przy symetrii  $L_6$ .

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych” realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

## 8. Translacyjne elementy symetrii. Grupy przestrzenne.

Symetrie wchodzące w skład grup punktowych opisywaliśmy macierzowym operatorem 3x3:

$$\mathbf{X}' = \mathbf{S} \cdot \mathbf{X} \quad \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

Rzeczywiste kryształy są obiektami o budowie periodycznej, z translacyjnie powielaną komórką elementarną. Dlatego opis rozkładu materii w całym kryształu wymaga uwzględnienia translacji. Jeden rodzaj to translacje sieciowe centrujące komórkę elementarną i związane z nimi grupy translacyjne Bravais (Wykład 2). Są także inne translacje związane z translacyjnymi elementami symetrii, które są uogólnieniem elementów symetrii opisanych poprzednio. Translacyjne elementy symetrii odpowiadają przekształceniom złożonym z symetrii i translacji o wektor ułamkowy równoległy do elementu symetrii. Wyróżnia się dwa rodzaje translacyjnych elementów symetrii – osie śrubowe i płaszczyzny z poślizgiem.

Macierzowe operatory takich symetrii (przekształceń) w grupach przestrzennych można zapisać jako złożenie działania symetrii  $\mathbf{S}$  i translacji  $\mathbf{T}$ :

$$\mathbf{X}' = \mathbf{S} \cdot \mathbf{X} + \mathbf{T} \quad \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} t_x \\ t_y \\ t_z \end{pmatrix}$$

Dla wygody mnożenia operatorów i tworzenia grup symetrii lepiej jest opisać takie przekształcenie przy pomocy macierzy  $\mathbf{S}'$  o wymiarze 4x4. Blok 3x3 opisuje działanie zwykłej symetrii, ostatnia kolumna zawiera składowe wektora translacji, a macierz uzupełnia czwarty wiersz, aby uzyskać macierz kwadratową odpowiadającą translacyjnym elementom symetrii:

$$\mathbf{X}' = \mathbf{S}' \cdot \mathbf{X} \quad \mathbf{S}' = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & t_x \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} & t_y \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} & t_z \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Z definicji, dla translacyjnych elementów symetrii wektory translacji są równoległe do elementów symetrii będących składowymi przekształcenia. Dlatego nie rozważa się translacyjnego odpowiednika środka symetrii, bo nie można mówić o translacji równoległej do punktu.

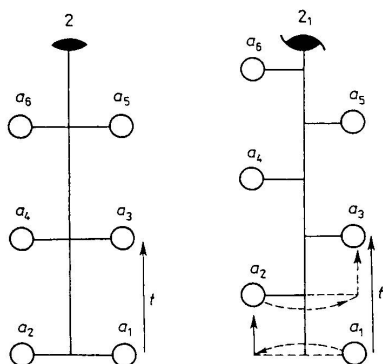
Wprowadźmy symbolikę międzynarodową stosowaną do translacyjnych elementów symetrii i odpowiadających im przekształceń. Translacyjnymi odpowiednikami osi obrotu  $L_n$  są osie śrubowe. Osie śrubowe o symbolu  $n_m$  definiuje się jako złożenie obrotu o kąt  $360^\circ/n$  i translacji o wektor  $m/n$  jednostkowej translacji wzdłuż osi obrotu zawartej w dolnym indeksie symbolu osi.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

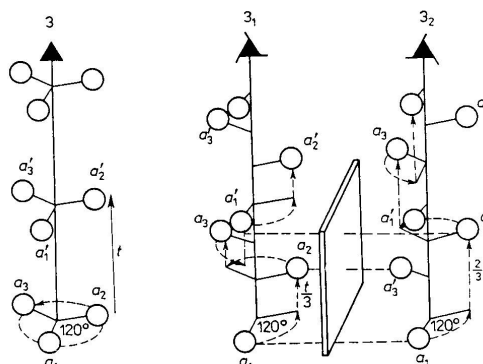
Przykładowo symbol osi  $6_5[001]$  oznacza obrót o  $60^\circ$  połączony z translacją o  $5/6 c_0$ . W układzie jednoskośnym oś o symbolu  $2_1$  oznacza obrót o  $180^\circ$  wokół osi Y i translację o wektor  $b_0/2$ . Jeśli w układzie regularnym opiszemy oś  $3_1[111]$  to oznacza obrót o  $120^\circ$  sprzężony z translacją o  $1/3(a_0 + b_0 + c_0)$ . Taka translacja wynika z faktu, że jednostkowe przesunięcie to wektor łączący najbliższe sobie punkty na przekątnej przestrzennej komórki elementarnej czyli 000 i 111. Należy zauważyć, że  $m$  jest liczbą naturalną o wartości od 1 do  $n-1$ . Jeśli  $m=0$  to z symetrią S sprzęga się translacja o wektor zerowy, czyli przekształcenie jest zwykłą symetrią osiową. Jeśli  $m=n$  to mamy przesunięcie o wektor jednostkowej translacji a więc do równoważnego punktu w sąsiedniej komórce elementarnej, co w konsekwencji oznacza także działanie zwykłej osi obrotu w periodycznej sieci krystalicznej.

Płaszczyzny z poślizgiem opisuje się symbolami literowymi. Płaszczyzny typu a, b i c to połączenie symetrii płaszczyznowej z translacjami o wektor  $a/2$ ,  $b/2$  i  $c/2$  równoległy do płaszczyzny symetrii. Płaszczyzny o symbolu n to połączenie symetrii płaszczyznowej z translacjami o wektor  $(a+b)/2$ ,  $(b+c)/2$ ,  $(a+c)/2$  lub  $(a+b+c)/2$ . Płaszczyzny d to połączenie symetrii płaszczyznowej z translacjami o wektor  $(a+b)/4$ ,  $(b+c)/4$  i  $(a+c)/4$ , a czasem  $(a+b+c)/4$ .

Przyjrzyjmy się działaniu osi śrubowych. Na **Rys. 8.1** porównane jest działanie osi 2 i  $2_1$ . W przypadku osi 2 obrót punktu  $a_1$  o  $180^\circ$  generuje obraz  $a_2$ , który po kolejnym obrocie daje  $a_1$ . Dwa wymienione punkty są punktami równoważnymi symetrycznie. Występowanie w sieci krystalicznej jednostkowej translacji  $t$  daje w kolejnych komórkach elementarnych obrazy tej pary punktów ( $a_3$  i  $a_4$ ,  $a_5$  i  $a_6$ ) także związane symetrią osi 2-krotnej. Z kolei przeanalizujemy działanie osi  $2_1$ . Obrazem punktu  $a_1$  jest punkt  $a_2$  tworzony po obrocie i translacji o  $1/2t$ . Z kolei jego obraz to punkt  $a_3$ , przesunięty o  $t/2$  względem  $a_2$  i o wektor  $t$  względem  $a_1$ . Takie przekształcenie jest przekształceniem otwartym – nie otrzymamy punktu  $a_1$  jako obrazu tego punktu po kolejnych przekształceniach osią  $2_1$ . Przyczyną jest niezerowa translacja sprzęgająca się z osią obrotu. Kolejnym wnioskiem z działania takich symetrii jest tworzenie dodatkowych warstw punktów (cząsteczek) o współrzędnych  $0, 1/2, 1, 3/2$  itd. w porównaniu z warstwami o współrzędnych  $0, 1, 2$  itd. dla zwykłej osi obrotu. Należy zauważyć, że dla obu osi 2 i  $2_1$  nie jest ważny kierunek obrotu. Zarówno obrót zgodnie ze śrubą prawoskrętną, jak i przeciwny dają identyczny rozkład materii.



Rys. 8.1



Rys. 8.2

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

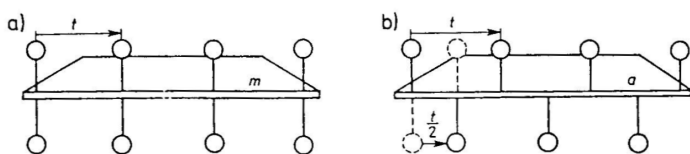
Jest jeszcze jedna istotna różnica pomiędzy tymi przekształceniami. Rozważmy macierze opisujące oba przekształcenia, wybierając kierunek [010] osi obrotu. Załóżmy też, że obie osie przechodzą przez początek układu współrzędnych.

$$2[010] \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ oraz } 2_1[010] \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1/2 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

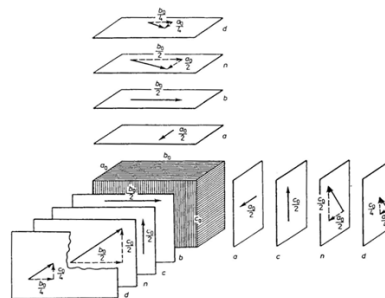
Proste obliczenie pozwoli znaleźć współrzędne obrazu punktu xyz w obu przekształceniach. Będą to punkty  $-x, y, -z$  oraz  $-x, 1/2+y, -z$ . Wykonajmy obliczenia dla punktu  $0y0$  leżącego na osi obrotu. Jego obrazem w symetrii 2 jest ten sam punkt – jest on niezmienniczy w tej symetrii. Obliczenia dla osi  $2_1$  dają współrzędne obrazu  $0, 1/2+y, 0$ . Taki wynik można uogólnić na wszystkie osie śrubowe – takie symetrie nie mają punktów niezmienniczych, nawet jeśli punkty leżą na osi obrotu. W konsekwencji osie śrubowe nie mogą pisywać symetrii cząsteczek.

Rozważmy osie na bazie  $L_3$  pokazane na **Rys. 8.2**. Zwykła oś 3-krotna ma trzy punkty równoważne symetrycznie w danej komórce, tworzące warstwę analogicznie do omawianej osi 2, zaś kolejne przesunięte o jednostkową translację  $t$  lub jej całkowitą wielokrotność. Z kolei oś  $3_1$  z zaznaczonym kierunkiem obrotu śruby prawoskrętnej tworzy 3 warstwy punktów równoważnych symetrycznie w danej komórce, o współrzędnej  $z, 1/3+z$  oraz  $2/3+z$ . Kolejne równoważne położenia odpowiadają przesunięciom całkowitą wielokrotność translacji  $t$ . Prawoskrętna oś  $3_2$  daje warstwy o współrzędnej  $z, 2/3+z, 4/3+z$  itd. Ponieważ w sieci krystalicznej działają translacje jednostkowe  $t$ , ten ostatni punkt ma translacyjny odpowiednik o współrzędnej  $z+4/3-3/3$  czyli  $1/3+z$ . Uważna analiza rysunku wykazuje, że w ten sposób otrzymujemy lewoskrętną oś  $3_1$ , bo rozkład materii jest identyczny z prawoskrętną osią  $3_2$ . Dlatego przyjęto opisywać symetrie stosując tylko osie prawoskrętne. Drugi wniosek – osie prawoskrętne  $3_1$  i lewoskrętne  $3_1$  (czyli prawoskrętne  $3_2$ ) są enancjomerami. Parę enancjomerycznych osi śrubowych tworzą osie  $n_m$  oraz  $n_{n-m}$ . Dlatego takie pary to  $3_1$  i  $3_2, 4_1$  i  $4_3, 6_1$  i  $6_5, 6_2$  i  $6_4$ . Osie  $2_1, 4_2$  i  $6_3$  są enancjomerami samych siebie - dla tych osi kierunek obrotu nie jest istotny, bo opisywany rozkład materii byłby identyczny.

Podobnie płaszczyzny z poślizgiem nie mają punktów niezmienniczych i nie mogą opisywać symetrii cząsteczek. Porównanie zbioru punktów równoważnych symetrycznie dla płaszczyzny  $m$  oraz dla płaszczyzny z poślizgiem (**Rys. 8.3**) wykazuje dla tej ostatniej tworzenie dodatkowych warstw węzłów odległych o  $t/2$ .



Rys. 8.3



Rys. 8.4

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
 realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Występowanie płaszczyzn z poślizgiem o różnych położeniach ilustruje **Rys. 8.4**. Jeśli rozważyć płaszczyzny z poślizgiem prostopadłe do osi XYZ układu, to ograniczeniem jest wymóg równoległości translacji do płaszczyzny symetrii. Płaszczyzna z poślizgiem prostopadła do osi X układu ma symbol (100). Zgodnie z definicją, wektor translacji musi być to tej płaszczyzny równoległy, a więc musi mieć ułamkowe składowe równoległe do osi Y i Z. Dlatego możliwe jest występowanie płaszczyzn typu b, c,  $n(\frac{b+c}{2})$  oraz  $d(\frac{b+c}{4})$ . Dla płaszczyzn o orientacji (010) czyli prostopadłych do osi Y możliwe są płaszczyzny a, c,  $n(\frac{a+c}{2})$  oraz  $d(\frac{a+c}{4})$ . Analogicznie rozważenie płaszczyzny (001) wyklucza składową z translacji dając płaszczyzny a, b, n i d.

Można utworzyć grupy przestrzenne zawierające takie uogólnione symetrie. Stosując wszystkie warunki określone definicją grup przemiennych i rachunek macierzowy (lub reguły składania) można otrzymać pełny zbiór symetrii tworzących grupę. Reguły składania symetrii są takie same, jak dla grup punktowych. Także liczba punktów równoważnych symetrycznie dla symetrii translacyjnych jest identyczna jak dla odpowiednich symetrii zwykłych.

Symbol międzynarodowy grup przestrzennych składa się z dwóch elementów: symbolu komórki Bravais oraz symetrii zwykłych lub translacyjnych. Reguły rządzące symboliką międzynarodową grup przestrzennych są takie same jak dla grup punktowych. Liczbę punktów równoważnych symetrycznie dla grup przestrzennych liczymy podobnie jak dla grup punktowych, uwzględniając niezależne symetrie. Jednak trzeba uwzględnić też mnożnik wynikający z liczby punktów równoważnych translacyjnie w danej grupie translacyjnej Bravais. Dla sieci P, A(B,C) I oraz F wynosi on 1, 2, 2 i 4, i jest równy liczbie węzłów w komórce danego typu. Dwa przykłady pozwolą zilustrować działanie grup przestrzennych.

Mamy grupę przestrzenną o symbolu  $P2_1/c$ . Symbol P oznacza komórkę prymitywną. Grupa należy do układu jednoskośnego, co staje się oczywiste po zaniebaniu wszystkich informacji o translacjach, których nie zawiera symbol grupy punktowej. Ta grupa to  $2/m$ . Z tego wynika orientacja elementów symetrii: oś  $2_1$  || y czyli ma symbol kierunku [010], zaś płaszczyzna c || x,z ma symbol Millera (010). Odpowiednie translacje to  $1/2 b_0$  dla osi  $2_1$  oraz  $1/2 c_0$  dla płaszczyzny c. Już reguły składania wskazują, co wynika ze złożenia tych symetrii: jest to środek symetrii. Położenie środka daje odpowiedni rachunek macierzowy:  $2_1 \bullet c = P'$ :

$$P' = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \bullet \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & 0 & -1 & -\frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Interpretacja wyniku jest następująca:  $P'$  to środek symetrii C. Kolumna czwarta opisuje translację  $T[0,1/2,-1/2]$ . Translację dzieli się na składową równoległą do generowanego elementu symetrii i składowe pozostałe. W tym przypadku dla środka symetrii cała translacja jest nierównoległa. Jej połowa opisuje położenie generowanego elementu symetrii – odpowiada przesunięciu z punktu lub linii przecięcia dwóch składających się elementów symetrii do końcowego



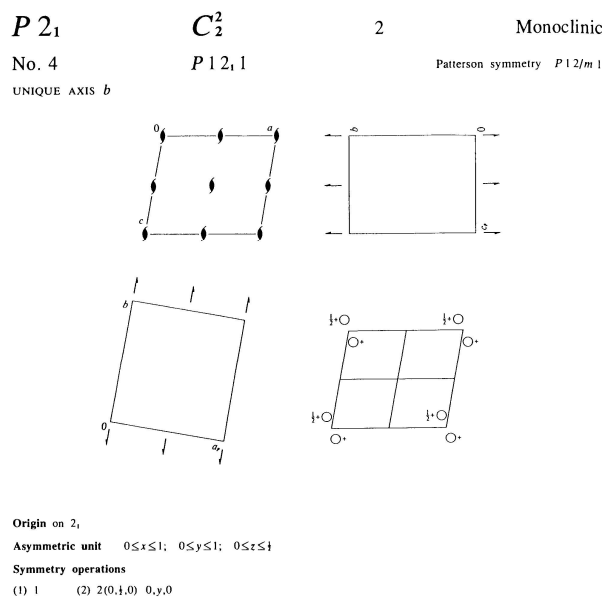
Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych” realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

położenia. W omawianym przykładzie  $T = T\parallel[0,0,0] + T\perp[0,1/2,-1/2]$ , a generowany środek symetrii to punkt  $[0,1/4,-1/4]$

Kolejny przykład pozwoli odpowiedzieć na pytanie co jest wynikiem złożenia dwóch symetrii. Rozważmy grupę  $Pna2_1$ . Znak zapytania oznacza wątpliwość - oś 2 czy  $2_1$ . Pominięcie informacji o translacji ułatwia interpretację – odpowiadająca rozważanej grupa punktowa to  $mm2$  z układu rombowego. Dlatego płaszczyzna  $n$  jest prostopadła do osi  $X$ , ma symbol  $(100)$  i translację  $\frac{b+c}{2}$ . Płaszczyzna  $a$  jest prostopadła do osi  $Y$ , symbol  $(010)$  i translację  $\frac{a}{2}$ . Odpowiedni rachunek macierzowy daje:

$$P' = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 1 & \frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} \\ 0 & -1 & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 1 & \frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Interpretacja: otrzymujemy oś  $L_2\parallel z + T\parallel[0,0,1/2] + T\perp[-1/2,1/2,0]$ . Składowa translacji równoległej do osi to  $\frac{c}{2}$  co odpowiada osi  $2_1$ . Mamy grupę przestrzenną  $Pna2_1$ . Oś jest przesunięta o  $1/2 T\perp[-1/2,1/2,0]$  czyli o  $[-1/4,1/4,0]$  w stosunku do linii przecięcia dwóch płaszczyzn. Gdyby składowa z translacji była całkowita, to rezultatem łącznego działania symetrii płaszczyzn byłyby oś zwykła 2. Takie rozważania można przeprowadzić dla wszystkich 230 grup przestrzennych uzyskując rozkład przestrzenny elementów symetrii, zbiory punktów niezmienniczych oraz położenia punktów równoważnych symetrycznie. Wyniki takich rozważań są opublikowane w literaturze krystalograficznej, w tym w *International Tables for X-ray Crystallography*, a fragment przedstawia **Rys.8.5**.



**Rys.8.5**

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

## 9. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego. Metoda proszkowa.

Chemik staje przed pytaniem z jaką substancją ma do czynienia. Odpowiedź uzyskuje się stosując analizę elementarną i metody spektroskopowe. Często konieczne jest poznanie geometrii cząsteczek czy oddziaływań międzycząsteczkowych. To domena krystalografii.

Analiza morfologii kryształu, zależności między identycznymi ścianami lub krawędziami ujawnia symetrię i pozwala przypisać grupę punktową symetrii. Pomocne są w tym rzut stereograficzny z możliwością pomiaru kątów i określenia pasów osi, zasady symboliki grup oraz rachunek macierzowy czy równoważne reguły składania symetrii.

Symetria sieci krystalicznej to symetria translacyjna (osie śrubowe, płaszczyzny z poślizgiem) i grupy translacyjne Bravais. Tu znowu potrzebne są reguły składania symetrii i zależności między grupami punktowymi a grupami przestrzennymi symetrii. Krystalografii geometrycznej brak jednak narzędzia dla określenia, której symetrii określonej z analizy morfologii odpowiada w rzeczywistej sieci krystalicznej symetria translacyjna. Do analizy geometrii cząsteczek i ich oddziaływań potrzebna jest także znajomość geometrii sieci krystalicznej, w tym stałych sieci, objętości komórki elementarnej, położenia cząsteczek. Tu potrzebne są także reguły wyboru osi układu, składanie symetrii i pomiar gęstości kryształu. Kluczową rolę odgrywa krystalografia rentgenowska, która pozwala wyznaczyć parametry komórki elementarnej, a z wygaszeń systematycznych pozwala określić grupę przestrzenną.

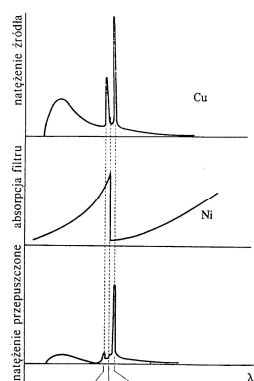
Promieniowanie rentgenowskie można generować na kilka sposobów. W laboratorium stosuje się lampy rentgenowskie. Między katodą a anodą lampy wytwarza się różnicę potencjałów. Elektrony wyrwane z katody są przyspieszane i zderzają się z atomami anody, powodując wybicie elektronów wewnętrznych powłok. W tym procesie zasadę zachowania energii można zapisać:

$$E_{e1} = E_1 + E_2 + h\nu$$

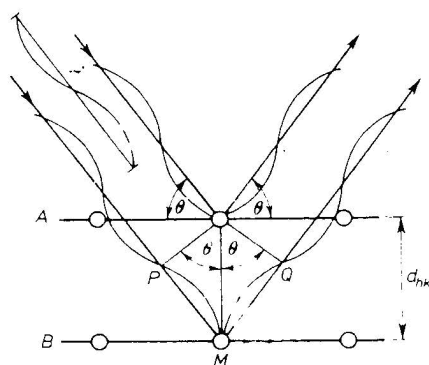
Energia padającego elektronu jest równa energii elektronów po zderzeniu ( $E_1$ ,  $E_2$ ) a nadwyżka jest uwalniana w postaci kwantów promieniowana. Przy odpowiedniej różnicy potencjału przyspieszającego w lampie można uzyskać promieniowanie z zakresu rentgenowskiego. Uzyskuje się w ten sposób widmo ciągłe. Takie promieniowanie ma wystarczającą energię, aby powodować wzbudzenia atomów. Następnie utworzone luki elektronowe na wewnętrznych poziomach energetycznych są zapełniane po spontanicznym przeniesieniu elektronów z poziomów wyższych. Temu towarzyszy emisja promieniowania o energii odpowiadającej różnicy poziomów czyli promieniowania charakterystycznego dla materiału anody. W ten sposób uzyskuje się widmo charakterystyczne dla pierwiastka, z którego zbudowana jest anoda. Jeśli to promieniowanie skierować na kryształ, to jego energia jest odpowiednia do oddziaływania z elektronami atomów tworzących kryształ przez kolejne wzbudzenia i spadek elektronów. Widmo promieniowania generowanego w lampie odpowiada nałożeniu widma ciągłego i dyskretnych linii emisyjnych odpowiadających seriom K, L, M (Lymana, Balmera itd.) (**Rys. 9.1**). Promieniowanie monochromatyczne można uzyskać kilkoma metodami. Najprostszą jest wstawienie w bieg wiązki promieniowania folii z metalu różniącego się liczbą atomową o 1 od materiału anody. Wtedy maksimum absorpcji wypadnie pomiędzy liniami charakterystycznymi, zmniejszając także natężenie

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

w obszarze widma ciągłego. Promieniowanie o długości fali  $\lambda$  0.5 - 2.5Å porównywalnej z odległościami międzyatomowymi ulega dyfrakcji na kryształach i jest użyteczne w badaniach krystalograficznych. W zależności od metody, stosuje się promieniowanie o widmie ciągłym lub promieniowanie monochromatyczne.



Rys. 9.1.



Rys. 9.2

Promieniowanie pada na kryształ ulegając ugięciu i interferencji wiązek ugiętych. Opisu procesu można dokonać w oparciu o odbiciowy formalizm Bragga lub formalizm dyfrakcyjny Lauego. Posłużymy się tym pierwszym.

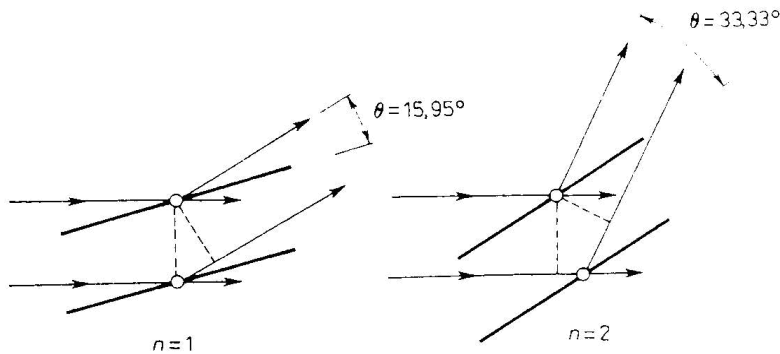
Na rodzinę równoległych płaszczyzn (hkl) odległych o  $d_{hkl}$  pada monochromatyczna wiązka promieniowania, oddziałując z atomami cząsteczek symbolizowanych przez węzły (Rys. 9.2). Wiązki padające pod kątem  $\theta$  są pod takim samym kątem odbite. Interferencja ze wzmocnieniem następuje, jeśli różnica dróg optycznych  $\Delta$  pomiędzy dwiema wiązkami równa jest całkowitej wielokrotności długości fali promieniowania. To można zapisać w postaci równania Bragga:

$$\Delta = 2 PM = n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad \text{lub} \quad \frac{d}{n} = \frac{\lambda}{2 \sin\theta}$$

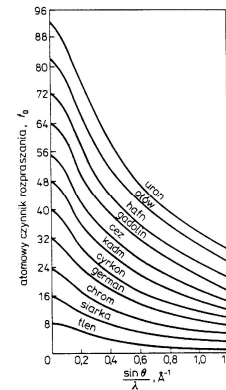
Liczba całkowita  $n$  jest rzędem odbicia. Kąt  $\theta$  pod jakim obserwujemy wzmocnienie (równy kątowi padania) nazywany jest kątem Bragga. Równanie Bragga wiąże geometrię sieci krystalicznej, opisaną zbiorem międzypłaszczyznowych odległości  $d_{hkl}$ , z odpowiadającymi im kątami Bragga  $\theta$ , czyli z geometrią obrazu dyfrakcyjnego. Z równania wynika też, że dla każdej rodziny płaszczyzn przy promieniowaniu o danej długości fali obserwuje się kolejne wzmocnienia odpowiadające kolejnym liczbom  $n$  (Rys. 9.3). Uniezależnienie się od rzędu odbicia można uzyskać przekształcając równanie Bragga do postaci zawierającej iloraz  $d_{hkl}/n$ .

W eksperymencie dyfrakcyjnym wyznaczamy kąty wzmocnienia wiązek i przy znanej  $\lambda$  można wyznaczyć  $d_{hkl}/n$ . Jeśli znamy odległości międzypłaszczyznowe  $d_{hkl}$  i długość fali  $\lambda$ , możemy przewidzieć geometrię  $\theta$  rozkładu wiązek ugiętych na kryształach.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych” realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki



Rys. 9.3



Rys. 9.4

Rozważmy natężenie wiązek ugiętych na kryształach. Promieniowanie rentgenowskie oddziałuje z elektronami atomów. Można opisać zdolność każdego elektronu do oddziaływania z promieniowaniem przez elektronowy czynnik rozpraszania. Ponieważ efekt jest addytywny, więc oddziaływanie każdego atomu jest sumą wkładu jego wszystkich elektronów. Stąd wprowadza się atomowy czynnik rozpraszania  $f_i$ , który jest taki sam dla wszystkich atomów danego pierwiastka i jest proporcjonalny do liczby atomowej  $Z_i$ . Atomowy czynnik rozpraszania  $f_i$  można opisać:

$$f_i = f_0 \exp(-K \sin^2 \theta / \lambda^2) \text{ gdzie}$$

$f_0$  - atomowy czynnik rozpraszania atomu w spoczynku

$K$  - czynnik temperaturowy zależny od amplitudy oscylacji atomu wokół położenia równowagi

$\lambda$  - długość fali promieniowania

$\theta$  - kąt pod jakim obserwuje się promieniowanie ugięte

Rys. 9.4 przedstawia wykres zależności wartości  $f_0$  od ilorazu  $\sin \theta / \lambda$ . Czynnik atomowy  $f_0$  jest proporcjonalny do liczby atomowej danego pierwiastka, więc różne krzywe nie przecinają się. Spadek zdolności do rozpraszania promieniowania jest eksponentalnie zależny od  $\sin \theta$ , więc dla wysokich kątów rozpraszania atomy lekkie (C, H) dają niewielki wkład. Jeśli atomy oscylują z dużą amplitudą wokół położenia równowagi, np. fragmenty cząsteczki w sieci krystalicznej wykazują zmienność konformacyjną i nieuporządkowanie, ich udział po uwzględnieniu dużego  $K$  także spada w porównaniu z atomami o małej dynamice w sieci krystalicznej. Ważny jest też wpływ długości fali. Zdolność atomu do oddziaływania z promieniowaniem jest większa dla większej długości fali. W praktyce stosuje się promieniowanie Cu  $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$  i Mo  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ . Dla kryształów zawierających tylko atomy lekkich pierwiastków bardziej użyteczne jest promieniowanie lampy Cu.

Natężenie  $I_{hkl}$  wiązki ugiętej od rodziny płaszczyzn (hkl) kryształu związane jest z czynnikami struktury  $F_{hkl}$ , które można wyliczyć jako sumę wkładów atomów tworzących strukturę:

$$I_{hkl} \sim F_{hkl}^2 = \left( \sum_{i=1}^N f_i \exp 2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i) \right)^2$$

$F$  - czynnik struktury,  $\sim \sqrt{I_{hkl}}$

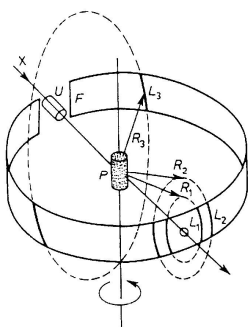
$f_i$  - atomowy czynnik rozpraszania

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

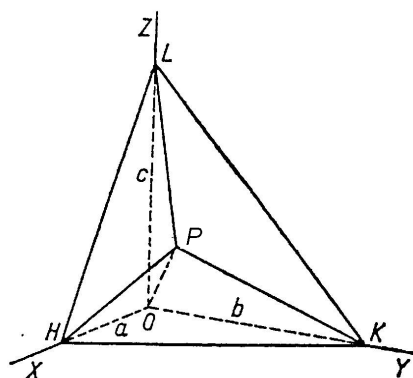
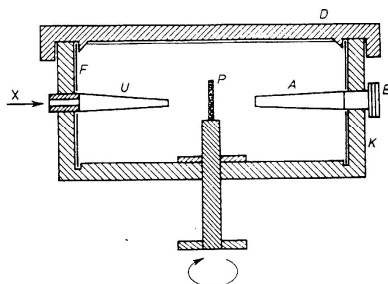
$h, k, l$  wskaźniki płaszczyzny dającej wiązkę  $I_{hkl}$   
 $x, y, z$  współrzędne  $i$ -tego atomu w komórce elementarnej

Z wyrażenia na czynnik struktury wynika, że  $F_{hkl}$  (a więc i natężenie  $I_{hkl}$ ) wiązki ugiętej zależy od rodzaju atomu ( $f_i$ ) i położenia ( $xyz$ ) czyli od rozkładu materii w sieci krystalicznej. Geometria dyfrakcji opisana równaniem Bragga, zależy od parametrów sieci ( $d_{hkl}$ ,  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ), a te są powiązane z rozmiarami atomów i cząsteczek tworzących sieć krystaliczną oraz oddziaływań między nimi. Dlatego obraz dyfrakcyjny uzyskany w eksperymencie dyfrakcyjnym interpretowany jako pary  $\{I_{hkl}, \theta_{hkl}\}$  stanowi podstawę identyfikacji substancji – obraz dyfrakcyjny jest charakterystyczny dla kryształu substancji.

Najprostszą metodą badań dyfrakcyjnych jest metoda proszkowa Debye'a-Scherrera-Hulla (DSH). W tej metodzie monochromatyczne promieniowanie kieruje się na sproszkowaną próbkę polikrystaliczną zawierającą dużą liczbę małych monokryształów w przypadkowej orientacji. Próbkę obracamy, aby płaszczyzny sieciowe spełniały warunek Bragga uginając wiązkę (**Rys. 9.5**). Rejestrację można prowadzić w cylindrycznej kamerze.



Rys. 9.5



Rys. 9.6

Wiązki ugięte są wzmocnione pod kątami Bragga, więc układają się na bocznych powierzchniach współosiowych stożków o kącie  $2\theta_{hkl}$  do padającej wiązki i kącie rozwarcia  $4\theta_{hkl}$ . Oś stożków jest wiązką przechodzącą przez próbkę. Pomiar odległości między prążkami pozwala wyznaczyć kąt Bragga. W dyfraktometrach proszkowych uzyskuje się dyfraktogram  $I = I(\theta)$ .

Wiązki mierzone pod kątami Bragga trzeba powiązać z płaszczyznami ( $hkl$ ) od których są odbite, czyli przypisać im wskaźniki  $hkl$ . Do tego trzeba rozważyć równanie kwadratowe sieci. Sąsiednie płaszczyzny ( $hkl$ ) przechodzą przez punkty  $H=a/h$ ,  $K=b/k$  i  $L=c/l$  oraz początek układu (**Rys. 9.6**). Prowadzimy prostą  $OP$  prostopadłą do płaszczyzn ( $hkl$ ) przechodzącą przez początek układu.

Dla każdej osi można zapisać  $\cos \delta_x = OP/OH = d_{hkl}/(a/h)$

Dla układów prostokątnych (równanie normalne płaszczyzny)  $\cos^2 \delta_x + \cos^2 \delta_y + \cos^2 \delta_z = 1$   
Po podstawieniu i uproszczeniach uzyskujemy postać równania kwadratowego sieci:

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
 realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

$$1/d_{hkl}^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$$

Dla układu tetragonalnego  $a=b$   $1/d_{hkl}^2 = (h^2+k^2)/a^2 + l^2/c^2$   
 Dla układu regularnego  $a=b=c$   $1/d_{hkl}^2 = (h^2+k^2+l^2)/a^2$

Podsumowując należy stwierdzić, że równanie Bragga wiąże geometrię sieci  $d_{hkl}$  z geometrią dyfrakcji  $\theta_{hkl}$ . Odległości międzypłaszczyznowe zależą od stałych  $a, b, c$  i  $h, k, l$  (r-nie kwadratowe sieci). Z kolei stałe  $a, b, c$  zależą od rozmiarów atomów i cząsteczek.

Wskaźnikowanie opiera się na równaniu Bragga i równaniu kwadratowym sieci. Zastosujmy najprostszą postać - dla układu regularnego. Dla równania Bragga przyjmijmy postać niezależniącą od rzędu odbicia,  $d' = d/n$ . Stąd

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta; d_{hkl}/n = d' \Rightarrow 1/d' = 2\sin\theta/\lambda$$

$$1/d_{hkl}^2 = (h^2+k^2+l^2)/a^2 = Q/a^2$$

$$1/d_{hkl}^2 = (h^2+k^2+l^2)/a^2 = 4\sin^2\theta/\lambda^2$$

Dla każdej wiązki (refleksu)  $\sin^2\theta = \lambda^2 Q/4a^2 = kQ$  gdzie  $k=\text{const}$  dla danego eksperymentu

$$\sin^2\theta_i/Q_i = \lambda^2/4a^2 = \text{const}; Q_i \in \mathbb{N}$$

Dla wiązek o najmniejszym kącie  $\theta$  wartość  $Q$  będzie najmniejsza. Z eksperymentu uzyskujemy  $\theta_i$  i można znaleźć liczby  $Q_i$  dające stałą wartość ilorazu  $\sin^2\theta_i/Q_i$ . Nie wszystkie są możliwe, jak pokazuje przykład poniżej. Wtedy trzeba przypisać pierwszej wiązce inne

$Q = 1 \Rightarrow hkl = 100$ lub $010$ lub $001$	W układzie regularnym to jedna postać
$Q = 2 \Rightarrow hkl = 110$	
$Q = 3 \Rightarrow hkl = 111$	
$Q = 7 \Rightarrow hkl = ???$	Podobnie $Q = 15, 23, 28, 31...$
$Q = 9 \Rightarrow hkl = 300$ lub $221$	To oznacza nakładanie refleksów!

Znając wskaźniki refleksów można analizować symetrię obrazu dyfrakcyjnego. Sieć krystaliczna obok periodyczności charakteryzuje się występowaniem symetrii. Opiszmy zjawisko dyfrakcji dla dwóch rodzin płaszczyzn związanych symetrią. Rozważmy występowanie symetrii osi  $L_2[010]$ . Wtedy płaszczyzny  $(hkl)$  i  $(-hk-l)$  są równoważne, co oznacza że odległości  $d_{hkl}$  i  $d_{-hk-l}$  są równe. Z równania Bragga wynika, że kąty Bragga dla obu rodzin płaszczyzn są identyczne:

$$2\sin\theta / \lambda = d'_{hkl} = d'_{-hk-l} = 2\sin\theta / \lambda$$

Obraz dyfrakcyjny wykaże więc symetrię związaną z symetrią sieci krystalicznej. Z drugiej strony natężenie  $I_{hkl}$  wiązki ugiętej od rodziny płaszczyzn  $(hkl)$  kryształu związane jest z czynnikami struktury  $F_{hkl}$ , które można wyliczyć jako sumę wkładów atomów tworzących strukturę. Można obliczyć wartości czynników struktury dla poprzedniego przykładu kryształu o symetrii  $L_2[010]$ .

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
 realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Atomy równoważne symetrycznie mają współrzędne  $xyz$  i  $-xy-z$ . Czynniki struktury pochodzące od płaszczyzn związanych symetrią  $F_{hkl}$  i  $F_{-h-k-l}$  wyrażone jako suma wkładów pary atomów równoważnych symetrycznie mają równe wartości:

$$F_{hkl} = f_i [\exp 2\pi i \{hx + ky + lz\} + \exp 2\pi i \{h(-x) + ky + l(-z)\}]$$

$$F_{-h-k-l} = f_i [\exp 2\pi i \{(-h)x + ky + (-l)z\} + \exp 2\pi i \{(-h)(-x) + ky + (-l)(-z)\}] = F_{hkl}$$

Zarówno geometria rozkładu wiązek jak i natężenia wykazują symetrię związaną z symetrią rozkładu materii w kryształach - symetrią sieci. Jednak formalizm opisu dyfrakcjami wiąże się z prawem Friedla. Rozważmy czynniki struktury związane z refleksami ugiętymi na płaszczyznach  $(hkl)$  i  $(-h-k-l)$ , nie robiąc żadnych założeń o symetrii kryształu. Wykorzystamy twierdzenie Eulera dla funkcji eksponencjalnej z wykładnikiem urojonym mówiące, że  $\exp(i\alpha) = \cos\alpha + i \sin\alpha$  oraz parzystość funkcji trygonometrycznych.

$$F_{hkl} = \sum f_i \exp 2\pi i (hx+ky+lz) = \sum f_i [\cos 2\pi (hx+ky+lz) + i \sin 2\pi (hx+ky+lz)]$$

$$F_{hkl} = \sum f_i \cos 2\pi (hx+ky+lz) + i \sum f_i \sin 2\pi (hx+ky+lz) = A_{hkl} + i B_{hkl}$$

$$I_{hkl} \sim F_{hkl} F_{hkl}^* = (A + iB)(A - iB) = A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2$$

$$F_{-h-k-l} = \sum f_i \exp 2\pi i (-hx-ky-lz) = \sum f_i [\cos 2\pi (-hx-ky-lz) + i \sin 2\pi (-hx-ky-lz)]$$

$$F_{-h-k-l} = \sum f_i \cos 2\pi (hx+ky+lz) + i \sum f_i \sin 2\pi (hx+ky+lz) = A_{hkl} - i B_{hkl}$$

$$I_{-h-k-l} \sim F_{-h-k-l} F_{-h-k-l}^* = (A_{hkl} - i B_{hkl})(A_{hkl} + i B_{hkl}) = A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2$$

Stąd  $I_{hkl} = I_{-h-k-l}$

Z prawa Friedla wynika, że natężenia refleksów  $hkl$  i  $-h-k-l$  są jednakowe, czyli obraz dyfrakcyjny jest centrosymetryczny (wykazuje symetrię środka), bez względu na rzeczywistą symetrię sieci krystalicznej. W konsekwencji symetria obrazu dyfrakcyjnego odpowiada symetrii 32 grup punktowych ale zawiera symetrię środka, co ogranicza liczbę możliwości do 11 grup dyfrakcyjnych Lauego:

Grupa punktowa	Grupa dyfrakcyjna Lauego
1, $\bar{1}$	$\bar{1}$
2, m, 2/m	2/m
222, mm2, mmm	mmm
3, $\bar{3}$	$\bar{3}$
32, 3m, $\bar{3}m$	$\bar{3}m$
4, $\bar{4}$ , 4/m	4/m
422, 4mm, 4/mmm, $\bar{4}2m$	4/mmm
6, $\bar{6}$ , 6/m	6/m
622, 6mm, 6/mmm, $\bar{6}2m$	6/mmm
23, m3	m3
432, $\bar{4}3m$ , m3m	m3m

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
 realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

## 10. Wygaszenia systematyczne. Określenie grupy przestrzennej.

Jak określić grupę przestrzenną symetrii opisującą rozkład materii w kryształach, skoro analiza morfologii daje informacje tylko o grupie punktowej, a analiza symetrii obrazu dyfrakcyjnego umożliwia rozpoznanie jednej z 11 grup dyfrakcyjnych Lauego? Z pomocą przychodzi zjawisko wygaszeń systematycznych: niektóre grupy refleksów mają zerowe natężenie, a więc i czynniki struktury  $F_{hkl}$ , niezależnie od rodzaju atomów w strukturze i ich współrzędnych  $x,y,z$ .

Aby zrozumieć zasady wygaszeń systematycznych, rozważmy wyrażenie na czynnik struktury dla atomów związanych przekształceniem w grupie przestrzennej. Do obliczenia wartości czynnika struktury przeprowadzimy sumowanie tylko wkładów atomów równoważnych symetrycznie w analizowanym przekształceniu.

Na początek przyjrzymy się działaniu sieci translacyjnej Bravais typu P. Przyjmijmy że atom leży w dowolnym punkcie o ogólnych współrzędnych  $x,y,z$ . Położenie atomów równoważnych w tej grupie translacyjnej odpowiada przesunięciu o liniową kombinację wektorów osi, czyli atomy równoważne zajmują położenie  $x,y,z$  w sąsiednich komórkach elementarnych. Czynnik struktury obliczymy jako wkład jednego atomu:

$$F_{hkl} = f_i \exp 2\pi i (hx + ky + lz)$$

Ponieważ nie uzyskamy wyrażenia niezależnego od współrzędnych atomu, nie można mówić o wygaszeniach systematycznych związanych z analizowanym przekształceniem - brak wygaszeń dla dowolnych współrzędnych  $x,y,z$ . Trzeba pamiętać, że obliczenia mogą dać zerową wartość czynnika struktury, ale to wynika tylko z arytmetyki i nie jest efektem systematycznym dla grupy refleksów. Następny przykład wyjaśni to bardziej przystępnie.

Przeanalizujmy sieć translacyjną Bravais C. Tej sieci odpowiada translacja  $\frac{a+b}{2}$  powodująca centrowanie ścian (001). Współrzędne atomów równoważnych w tym przekształceniu to  $x,y,z$  i  $1/2+x, 1/2+y, z$ . Dla wszystkich refleksów  $hkl$  można przeprowadzić obliczenie czynnika struktury, wyłączając przed nawias kwadratowy pierwszy składnik sumy:

$$F_{hkl} = f_i [\exp 2\pi i (hx + ky + lz) + \exp 2\pi i (h(1/2+x) + k(1/2+y) + lz)]$$

$$F_{hkl} = f_i [\exp 2\pi i (hx + ky + lz) + \exp 2\pi i (hx + ky + lz) \exp 2\pi i (h/2 + k/2)]$$

$$F_{hkl} = f_i \exp 2\pi i (hx + ky + lz) [1 + \exp 2\pi i (h/2 + k/2)]$$

$$F_{hkl} = f_i \exp 2\pi i (hx + ky + lz) [1 + \exp \pi i (h+k)]$$

$$F_{hkl} = f_i \exp 2\pi i (hx + ky + lz) [1 + \cos \pi (h+k) + i \sin \pi (h+k)]$$

Ponieważ  $h, k$  to wskaźniki w symbolu Millera płaszczyzny, to człon urojony znika:

$$h+k \in \mathbb{C} \Rightarrow \sin \pi (h+k) = 0$$

$$\text{- dla } h+k=2n+1 \quad 1+\cos \pi (h+k)=0 \Rightarrow F_{hkl}=0$$

$$\text{- dla } h+k=2n \quad 1+\cos \pi (h+k)=2 \Rightarrow F_{hkl}=2f_i \exp 2\pi i (hx + ky + lz) = 2 F_{hkl} (P)$$



Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
 realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Dla dowolnych refleksów hkl, refleksy o nieparzystej sumie h+k nie będą obserwowane, bo ich czynnik struktury i w konsekwencji natężenie są równe zero. Natomiast refleksy obserwowane będą miały wartości czynników struktury dwukrotnie większe, niż hipotetyczne wartości dla sieci prymitywnej P. Czym w istocie różnią się dwie omówione sieci P i C? Różnica jest związana z występowaniem ułamkowej translacji  $\frac{a+b}{2}$  w sieci C. To w obliczeniach dawało funkcję z wykładnikiem zawierającym sumę h+k prowadząc do wygaszeń systematycznych.

Można poddać analizie pozostałe typy sieci Bravais. Dla sieci F występują translacje  $\frac{a+b}{2}$   $\frac{a+c}{2}$   $\frac{b+c}{2}$ . Punkty równoważne mają współrzędne x,y,z; 1/2+x,1/2+y,z; 1/2+x,y,1/2+z; x,1/2+y,1/2+z.

$$F_{hkl} = f_i [\exp 2\pi i (hx+ky+lz) + \exp 2\pi i (h(\frac{1}{2}+x)+k(\frac{1}{2}+y)+lz) + \exp 2\pi i (h(\frac{1}{2}+x)+ky+l(\frac{1}{2}+z)) + \exp 2\pi i (hx+k(\frac{1}{2}+y)+l(\frac{1}{2}+z))] \\ F_{hkl} = f_i \exp 2\pi i (hx+ky+lz) [1 + \exp 2\pi i (\frac{h}{2} + \frac{k}{2}) + \exp 2\pi i (\frac{h}{2} + \frac{l}{2}) + \exp 2\pi i (\frac{k}{2} + \frac{l}{2})] \\ F_{hkl}(F) = F_{hkl}(P) [1 + \cos \pi (h+k) + \cos \pi (h+l) + \cos \pi (k+l)]$$

- $h+k, h+l, k+l = 2n \Rightarrow F_{hkl}(F) = 4F_{hkl}(P)$
- $h+k=2n+1 \Rightarrow F_{hkl}(F) = 0 \Rightarrow h \text{ lub } k = 2n+1$  więc dla dowolnego l  
 $[1 + \cos \pi (h+k) + \cos \pi (h+l) + \cos \pi (k+l)] = 1-1+1-1=0$

W konsekwencji sieć translacyjną F można rozpoznać po tym, że obserwowane są tylko refleksy o takiej samej parzystości wszystkich wskaźników hkl.

Dla sieci I translacja  $\frac{a+b+c}{2}$  wiąże punkty o współrzędnych x,y,z oraz 1/2+x,1/2+y,1/2+z.

$$F_{hkl} = f_i [\exp 2\pi i (hx+ky+lz) + \exp 2\pi i (h(\frac{1}{2}+x)+k(\frac{1}{2}+y)+l(\frac{1}{2}+z))] \\ F_{hkl} = f_i \exp 2\pi i (hx+ky+lz) [1 + \exp 2\pi i (\frac{h}{2} + \frac{k}{2} + \frac{l}{2})] \\ F_{hkl}(I) = F_{hkl}(P) [1 + \cos \pi (h+k+l)]$$

- $h+k+l = 2n \Rightarrow F_{hkl}(I) = 2F_{hkl}(P)$
- $h+k+l = 2n+1 \Rightarrow F_{hkl}(I) = 0$

Podsumowaniem przeprowadzonej analizy jest poniższa tabela.

Typ sieci translacyjnej Bravais	Typ wygaszeń
P	brak
A	$k+l=2n+1$
B	$h+l=2n+1$
C	$h+k=2n+1$
F	$h+k=2n+1, h+l=2n+1, k+l=2n+1$
I	$h+k+l=2n+1$

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Wygaszenia systematyczne były spowodowane występowaniem ułamkowych translacji w centrowanych grupach Bravais. To sugeruje analogiczną możliwość wykrycia translacyjnych elementów symetrii jako składowych grup przestrzennych.

Na początek obliczmy czynnik struktury dla atomów związanych symetrią osi  $L_2||y$ . Atomy równoważne symetrycznie mają współrzędne  $x,y,z$  oraz  $-x,y,-z$ .

$$F_{hkl} = f_i [\exp 2\pi i(hx+ky+lz) + \exp 2\pi i(h(-x)+ky+l(-z))]$$

Brak wygaszeń systematycznych, nie ma postaci równania niezależnej od współrzędnych.

Wprowadźmy oś śrubową  $2_1$ . Osie obrotu są elementem kierunkowym. Wybierzmy oś  $2_1||y$  z translacją  $\frac{b}{2}$ . Współrzędne atomów równoważnych symetrycznie  $x,y,z$   $-x,1/2+y,-z$ . Sumowanie prowadzimy po atomach związanych przekształceniem:

$$F_{hkl} = f_i [\exp 2\pi i(hx+ky+lz) + \exp 2\pi i(h(-x)+k(1/2+y)+l(-z))]$$

$$F_{hkl} = f_i \exp 2\pi i(hx+ky+lz)[1 + \exp 2\pi i(-2hx + \frac{k}{2} - 2lz)]$$

Dla dowolnych  $x,y,z$  trzeba rozważać refleksy  $0k0$  (osiowe), dla których składniki  $-2hx$  oraz  $-2lz$  w wykładniku przyjmują wartości zero. Należy zwrócić uwagę, że taka zależność wynika z kierunku osi obrotu. Wtedy warunek na wygaszenia systematyczne odpowiada kierunkowi ułamkowej translacji równoległemu do osi obrotu:

$$F_{hkl} = f_i \exp 2\pi i(hx+ky+lz)[1 + \cos k\pi]$$

- $F_{hkl} = 0$  gdy  $\cos k\pi = -1 \Rightarrow k=2n+1$
- $F_{hkl} \neq 0$  gdy  $\cos k\pi = 1 \Rightarrow k=2n$

Jeśli zmienimy oś śrubową na oś  $2_1||x$  o translacji  $\frac{a}{2}$ , to obliczenia prowadzimy dla pary atomów równoważnych symetrycznie  $x,y,z$   $1/2+x,-y,-z$ :

$$F_{hkl} = f_i [\exp 2\pi i(hx+ky+lz) + \exp 2\pi i(h(1/2+x)+k(-y)+l(-z))]$$

$$F_{hkl} = f_i \exp 2\pi i(hx+ky+lz)[1 + \exp 2\pi i(\frac{h}{2} - 2ky - 2lz)]$$

Uniezależnić się od współrzędnych atomów można tylko dla refleksów  $h00$ :

$$F_{hkl} = f_i \exp 2\pi i(hx+ky+lz)[1 + \cosh \pi]$$

- $F_{hkl} = 0$  gdy  $\cosh \pi = -1 \Rightarrow h=2n+1$
- $F_{hkl} \neq 0$  gdy  $\cosh \pi = 1 \Rightarrow h=2n$

Znowu typ refleksów wygaszanych związany jest z orientacją osi śrubowej a warunek wygaszeń wynika z ułamkowej translacji.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych” realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Można przeanalizować działanie płaszczyzn z poślizgiem. Zwykle płaszczyzny  $m$ , tak jak zwykle osie obrotu, nie mają sprzężonej translacji. Płaszczyzna  $c$  prostopadła do  $Y$  wiąże punkty  $x, y, z$  oraz  $x, -y, 1/2+z$  :

$$F_{hkl} = f_i [\exp 2\pi i(hx+ky+lz) + \exp 2\pi i(hx+k(-y)+l(1/2+z))]$$

$$F_{hkl} = f_i \exp 2\pi i(hx+ky+lz) [1 + \exp 2\pi i(-2ky + \frac{l}{2})]$$

Dla dowolnych  $x, y, z$  i refleksów  $h0l$  (pas osi  $y$ )

$$F_{hkl} = f_i \exp 2\pi i(hx+ky+lz) [1 + \cos \pi l]$$

$$- F_{hkl} = 0 \text{ gdy } \cos l\pi = -1 \Rightarrow l=2n+1$$

$$- F_{hkl} \neq 0 \text{ gdy } \cos l\pi = 1 \Rightarrow l=2n$$

Dla płaszczyzny  $n \perp x$  translacja to  $\frac{b+c}{2}$ . Dwa punkty równoważne symetrycznie to punkt  $x, y, z$  oraz  $-x, 1/2+y, 1/2+z$ . Warunek na wygaszenia systematyczne:

$$F_{hkl} = f_i [\exp 2\pi i(hx+ky+lz) + \exp 2\pi i(h(-x)+k(1/2+y)+l(1/2+z))]$$

$$F_{hkl} = f_i \exp 2\pi i(hx+ky+lz) [1 + \exp 2\pi i(-2hx + \frac{k}{2} + \frac{l}{2})]$$

Stąd dla dowolnych  $x, y, z$  i dla refleksów  $0kl$  (pas osi  $x$ ):

$$F_{hkl} = f_i \exp 2\pi i(hx+ky+lz) [1 + \cos \pi (k+l)]$$

$$- F_{hkl} = 0 \text{ gdy } \cos \pi (k+l) = -1 \Rightarrow k+l=2n+1$$

$$- F_{hkl} \neq 0 \text{ gdy } \cos \pi (k+l) = 1 \Rightarrow k+l=2n$$

Podsumowując, wybrane reguły wygaszeń systematycznych związanych z translacyjnymi elementami symetrii zestawiono w tabeli:

Orientacja	Element symetrii	Wygaszenia
dowolna	$m, 2, 3, 4, 6$	brak
[100]	$2_1$	$h00; h=2n+1$
[010]	$2_1$	$0k0; k=2n+1$
[001]	$2_1$	$00l; l=2n+1$
(100)	$b$	$0kl; k=2n+1$
	$c$	$0kl; l=2n+1$
	$n$	$0kl; k+l=2n+1$
(010)	$a$	$h0l; h=2n+1$
	$c$	$h0l; l=2n+1$
	$n$	$h0l; h+l=2n+1$
(001)	$a$	$hk0; h=2n+1$
	$b$	$hk0; k=2n+1$
	$n$	$hk0; h+k=2n+1$

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Wygaszenia systematyczne zawierają informacje tylko o translacyjnych elementach symetrii i sieciach translacyjnych Bravais. Jednak w połączeniu z regułami składania pozwala to często ominąć ograniczenia wynikające z prawa Friedla lub ustalić rzeczywistą grupę przestrzenną.

Przykładowo związek (1R,2R)-  $C_{28}H_{26}N_2O_2$  krystalizuje w układzie rombowym z wygaszeniami refleksów  $h00$  dla  $h=2n+1$ ,  $0k0$  dla  $k=2n+1$ ,  $00l$  dla  $l=2n+1$ , przy braku innych wygaszeń. Wskazuje to na trzy osie śrubowe  $2_1$  przy braku płaszczyzn z poślizgiem. Gdyby grupa przestrzenna miała 3 płaszczyzny, musiałyby one przecinać się wzdłuż osi śrubowych, więc musiałyby być płaszczyznami z poślizgiem. Dlatego badany kryształ ma symetrię  $P2_12_12_1$  i zawiera tylko optycznie czysty związek!

Dla innego kryształu z układu jednoskośnego obserwowane są wygaszenia  $0k0$  dla  $k=2n+1$  oraz  $h0l$  dla  $l=2n+1$ . Wniosek: grupa centrosymetryczna  $P2_1/c$ .

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

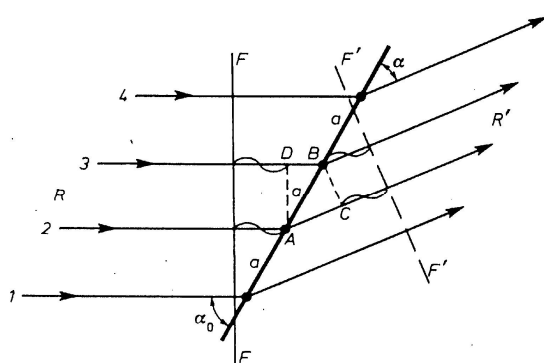
## 11. Metody monokrystaliczne. Równanie Lauego.

Metoda proszkowa DSH pozwala badać próbki polikrystaliczne. Wynikiem eksperymentu dyfrakcyjnego jest obraz dyfrakcyjny dający jednowymiarowe dane zawierające wiązki ugięte na wszystkich płaszczyznach sieciowych. Taki obraz jest wynikiem przypadkowego położenia wielkiej liczby ziaren krystalicznych. Zastosowanie monochromatycznej wiązki promieniowania daje możliwość interpretacji wyników takiego eksperymentu.

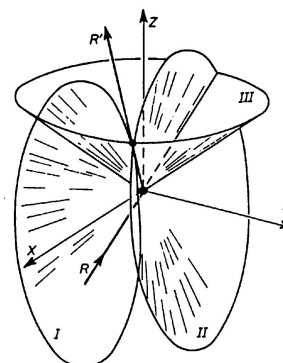
Zupełnie inne możliwości daje zastosowanie próbki monokrystalicznej. Znajomość orientacji monokryształu umożliwia analizę obrazu dyfrakcyjnego, w tym uzyskanie trójwymiarowych danych prowadzących do określenia symetrii obrazu, wzajemnej orientacji elementów symetrii w grupie dyfrakcyjnej Lauego, wskaźnikowanie refleksów, łatwe określenie grupy przestrzennej, także wyznaczenie stałych sieci kryształu.

Stosowana do monokryształów teoria Lauego oparta jest o formalizm dyfrakcyjny. Założenia są następujące: nieruchome atomy położone są w węzłach sieci przestrzennej; atomy są punktowe, tzn. wszystkie elektrony atomu znajdują się w punkcie opisującym położenie atomu - w węźle sieci; zdolność rozpraszania atomów opisana jest przez atomowy czynnik rozpraszania  $f_i$  proporcjonalny do liczby atomowej  $Z_i$ ; promieniowanie rentgenowskie powoduje drgania elektronów i emisję promieniowania o takiej samej częstotliwości ( $\nu/\lambda$ ) jak promieniowanie padające; promieniowanie ugięte jest emitowane jako fala kulista; promieniowanie ugięte ma taką samą amplitudę jak padające; amplituda zależy od  $f_i$  ( $Z_i$ ); fale kuliste interferują i są wzmacniane w kierunku obserwowanych wiązek ugiętych.

Rozważmy wiązkę promieniowania o długości fali  $\lambda$  padającą na jednowymiarową sieć krystaliczną o stałej  $a$  (prostą w sieci przestrzennej) pod kątem padania  $\alpha_0$  i wzmacnianej pod kątem wzmacnienia  $\alpha$  (**Rys. 11.1**).



Rys. 11.1



Rys. 11.2

Wzmocnienie nastąpi, jeśli różnica dróg optycznych AC-BD będzie równa całkowitej wielokrotności długości fali. Stąd:

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

$$AC-BD = a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = h\lambda \quad \text{gdzie } h \in \mathbb{C}$$

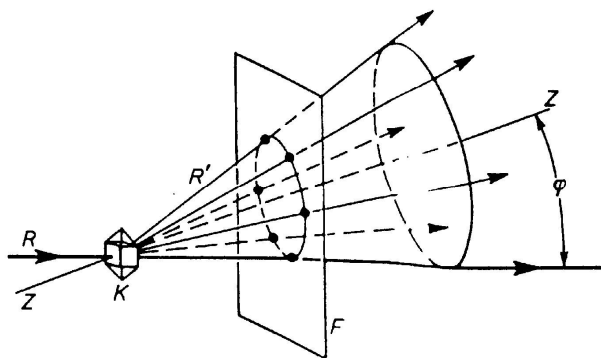
Powyższe równanie to równanie Lauego. Wynika z niego, że odchylenie wiązki od kierunku wiązki padającej opisane różnicą  $(\cos\alpha - \cos\alpha_0)$  jest proporcjonalne do rzędu interferencji  $h$ , proporcjonalne do długości fali  $\lambda$  padającego promieniowania, odwrotnie proporcjonalne do stałej sieci  $a$  (periodu identyczności). Refleksy wzmacnione będą układały się na bocznej powierzchni stożka współosiowego z prostą, o kącie rozwarcia związanym z kątem wzmacnienia  $\alpha$  (**Rys. 11.1**).

Dla sieci trójwymiarowej spełniony musi być układ trzech równań Lauego (**Rys. 11.2**):

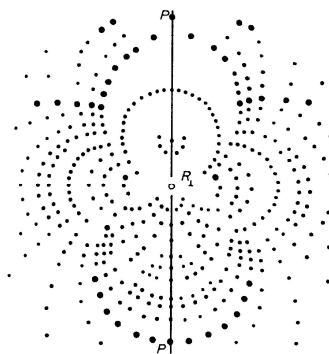
$$a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = h\lambda$$

$$b(\cos\beta - \cos\beta_0) = k\lambda$$

$$c(\cos\gamma - \cos\gamma_0) = l\lambda$$



**Rys. 11.3**



**Rys. 11.4**

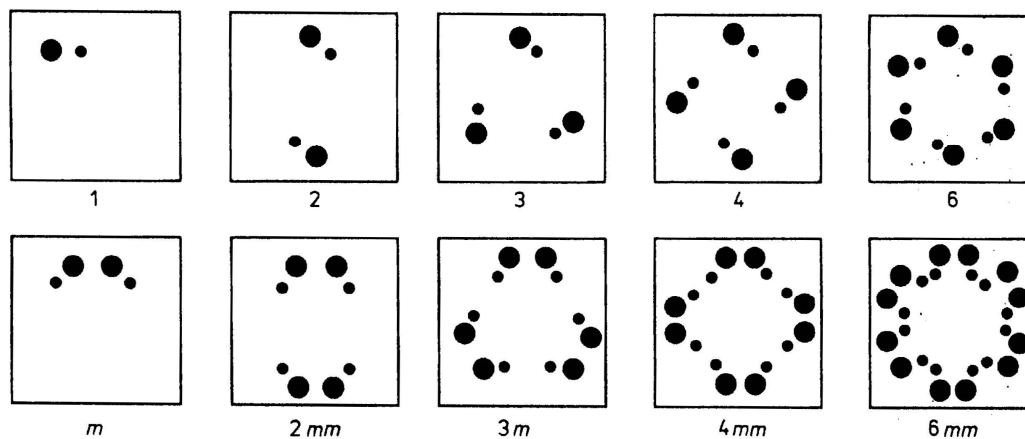
Prawdopodobieństwo, że promieniowanie o długości fali  $\lambda$  spełni układ trzech równań przy danej orientacji monokryształu jest niewielkie. Aby zwiększyć prawdopodobieństwo i uzyskać obraz dyfrakcyjny stosuje się promieniowanie polichromatyczne lub zmienną orientację kryształu.

Jest wiele metod badania monokryształów. Jako pierwszą omówimy metodę Lauego. Na nieruchomy monokryształ pada wiązka promieniowania polichromatycznego (**Rys. 11.3**). Płaski detektor ustawia się najczęściej za kryształem. Obserwowane refleksy pochodzące od płaszczyzn należących do jednego pasa układają się na wspólnej krzywej pasowej (okrąg, elipsa, parabola, hiperbola). Położenie osi pasa  $Z$  można wyznaczyć analizując krzywe pasowe. Jeśli zidentyfikujemy krzywe pasowe osi  $XYZ$  układu, można określić parametry komórki elementarnej. Metoda Lauego pozwala rejestrować jednocześnie wiele refleksów ugiętych na kryształach. Zaletą metody jest także możliwość określenia symetrii kryształu. Jeśli wiązka promieniowania pada wzdłuż elementu symetrii, krzywe pasowe pochodzące od pasów związanych symetrią dadzą symetryczny obraz dyfrakcyjny (**Rys. 11.4**). Trzeba jednak pamiętać o ograniczeniach wynikających z prawa Friedla – obraz dyfrakcyjny zawsze będzie centrosymetryczny. Poniższy przykład zilustruje ten problem.

Badamy symetrię obrazu dyfrakcyjnego dla jednoskośnych kryształów. Możliwe grupy punktowej symetrii to 2,  $m$  oraz  $2/m$ . Dla grupy 2 wiązka padająca wzdłuż osi 2-krotnej da symetrię obrazu 2, ale padająca prostopadłe do osi da symetrię  $m$ . W grupie  $m$ , wiązka równoległa do

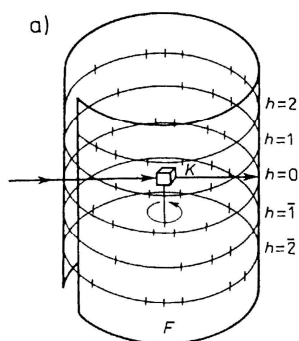
Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych” realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

płaszczyzny da symetrię  $m$  obrazu, zaś prostopadła da symetrię 2. W końcu w grupie  $2/m$  będzie to połączenie obu przypadków. Podobne rozważania prowadzą do 10 typów symetrii obrazu dyfrakcyjnego rejestrowanego w metodzie Lauego (Rys. 11.5).

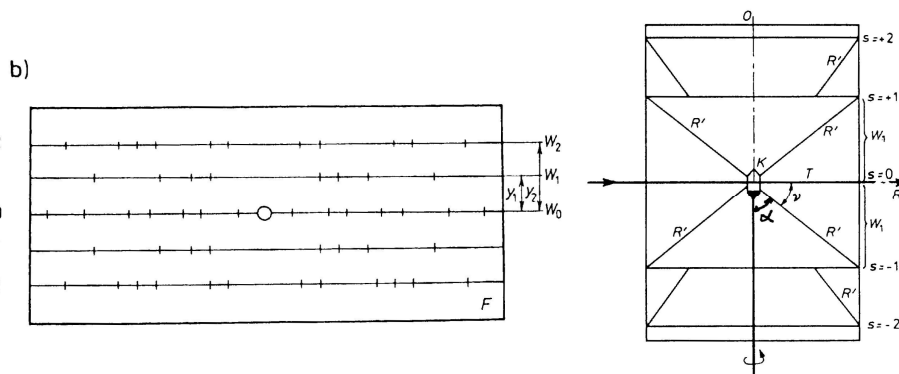


Rys. 11.5

Drugą metodą jest metoda obracanego kryształu. Monokryształ jest obracany wokół kierunku wybranej prostej sieciowej. Wymaga to precyzyjnego ustawienia monokryształu. W tej metodzie stosuje się monochromatyczne promieniowanie padające pod kątem prostym na prostą sieciową, która jest równoległa do osi obrotu monokryształu w kamerze (Rys. 11.6). W tej metodzie detektor jest umieszczony na wewnętrznej powierzchni kamery o kształcie walca, współosiowego z osią obrotu kryształu. Refleksy pochodzące od prostej sieciowej układają się na bocznej powierzchni współosiowych stożków, a po rozwinięciu filmu otrzymujemy ich ślad na równoległych prostych zwanych warstwicami.



Rys. 11.6



Rys. 11.7

Obserwowane warstvice różnią się rzędem wzmocnienia i odpowiadają  $h=0,1,2$  itd. Wiązka padająca, kryształ i wiązka przechodząca leżą w płaszczyźnie warstwic zerowej  $h=0$ . Rozkład warstwic jest symetryczny względem warstwic zerowych (Rys. 11.7), co wynika ze spełnienia równania Lauego dla identycznych kątów wzmocnienia ponad i pod płaszczyznę warstwic zerowych. W tej metodzie znana jest długość fali promieniowania oraz promień kamery  $R$ . Dlatego można precyzyjnie wyznaczyć stałą sieci. Zwróćmy uwagę na fakt, że warstvice pierwszego rzędu

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

wzmocnienia po obu stronach warstwic zerowej ( $h=1$  i  $h=-1$ ) mają taki sam kąt rozwarcia stożka –  
tzw. kąt warstwicowy  $\nu$ . Suma kąta warstwicowego i kąta wzmocnienia  $\alpha$  wynosi  $90^\circ$ . Odległość  
między warstwicami tego samego rzędu  $h$  i  $-h$  wynosi  $2W_h$ .

$$\nu + \alpha = 90^\circ \quad \text{stąd } \alpha = 90 - \nu \quad \cos \alpha = \sin \nu$$

W metodzie obracanego kryształu  $\alpha_0 = 90^\circ$  więc dla warstwic rzędu  $h$  równanie Lauego:

$$a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = h\lambda$$

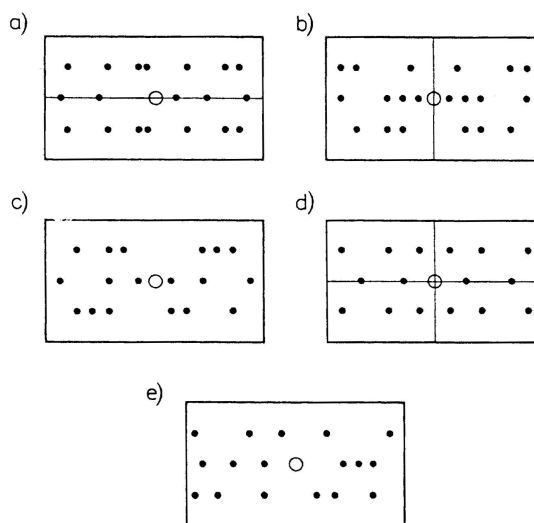
$$a\cos\alpha = h\lambda$$

$$a = h\lambda / \cos\alpha = h\lambda / \sin \nu = h\lambda \sqrt{\frac{1}{\sin^2 \nu}}$$

Z jedynek trygonometrycznej otrzymamy :

$$a = h\lambda \sqrt{1 + \text{ctg}^2 \nu} \quad \text{gdzie } \text{ctg} \nu = 2R/2W$$

Metoda obracanego kryształu pozwala bardzo precyzyjnie obliczyć stałą sieci, ale także wektor translacji pomiędzy najbliższymi węzłami wzdłuż dowolnej prostej w sieci przestrzennej. Aby wyznaczyć parametry komórki elementarnej  $a_0$ ,  $b_0$  i  $c_0$  trzeba precyzyjnie orientować badany kryształ, wyprowadzając kierunek odpowiedniej osi na kierunek osi obrotu w kamerze. Zwykle metodę obracanego kryształu stosuje się w połączeniu z metodą Lauego, gdyż ta daje zależności kątowe pomiędzy osiami poszczególnych pasów (**Rys. 11.3**). Identyfikację kierunków osi układu krystalograficznego można przeprowadzić także analizując morfologię kryształu w połączeniu z regułami wyboru osi XYZ w stosunku do elementów symetrii w danym układzie krystalograficznym.



**Rys. 11.8**



Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
 realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Metoda obracanego kryształu może także dostarczyć informacji o symetrii kierunku biegu wiązki padającej lub kierunku osi obrotu kryształu (**Rys. 11.8**). Jeśli wiązka pada na kryształ z płaszczyzną symetrii prostopadłą do osi obrotu, to warstwyce  $h$  i  $-h$  wykażą identyczny rozkład i natężenia refleksów, a obraz dyfrakcyjny będzie miał symetrię góra-dół względem warstwyce zerowej (**Rys. 11.8a**). Jeśli podczas obrotu kryształu płaszczyzna symetrii równoległa do osi obrotu kryształu przejdzie przez kierunek wiązki padającej, zaobserwujemy symetrię prawa-lewa obrazu dyfrakcyjnego (**Rys. 11.8b**). Jeśli wystąpią jednocześnie oba warunki, obraz dyfrakcyjny będzie miał symetrię  $mm2$  (**Rys. 11.8d**). Wiązka padająca na kryształ wzdłuż kierunku osi 2-krotnej da obraz dyfrakcyjny o symetrii 2 (**Rys. 11.8c**). Skierowanie wiązki na kryształ w przypadkowym kierunku da rozkład refleksów nie wykazujący żadnej nietożsamościowej symetrii (**Rys. 11.8e**).

Podsumujmy możliwości badania kryształów prowadzące do określenia struktury materii.

1. Można określić grupę dyfrakcyjną Lauego (symetrię sieci) i układu stosując metody Lauego lub kryształu obracanego (monokrystaliczne).
2. Określenie geometrii komórki elementarnej  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma, V$  można prowadzić metodą obracanego kryształu, Lauego lub metodą DSH (proszkowa)
3. W określeniu liczby cząsteczek w komórce elementarnej pomocny jest pomiar gęstości kryształu  $d = m_k / V_k = 1.6604 Z M_{cz} / V_k$   $Z = 0.6023 d V_k / M_{cz}$
4. Wskaźnikowanie refleksów wszystkimi metodami (kryształu obracanego, Lauego DSH)
5. Typ sieci Bravais z wygaszeń systematycznych refleksów hkl. Refleksy obserwowane:  
 P: wszystkie A:  $k+l=2n$  B:  $h+l=2n$  C:  $h+k=2n$  F:  $h+k, h+l, k+l=2n$  I:  $h+k+l=2n$
6. Wyznaczenie grupy przestrzennej z analizy wygaszeń systematycznych. Dla osi śrubowych wygaszenia występują dla refleksów  $h00$  (X)  $0k0$  (Y)  $00l$  (Z), dla płaszczyzn z poślizgiem prostopadłych do osi X, Y i Z wygaszenia wśród refleksów  $0kl$ ,  $h0l$  i  $hk0$
7. Wzmocnienie wiązek ugiętych zależy od spełnienia warunków:  
 Bragga  $n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$   
 Lauego  $a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = hc$
8. Natężenie wiązki ugiętej od rodziny płaszczyzn (hkl) można opisać:  
 $I_{hkl} \sim F_{hkl} = \sum_i f_i \exp 2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)$
9. Każdy atom rozprasza promieniowanie Roentgena proporcjonalnie do liczby elektronów (l.a.).  
 Atomowy czynnik rozpraszania  $f_i = f_0 \exp(-K \sin^2\theta / \lambda^2)$
10. Na zmierzone natężenie  $I_{hkl}$  wpływa polaryzacja  $p$ , czas detekcji wiązki (geometria pomiaru)  $L$ , oraz absorpcja promieniowania  $A$ :

$$I = LpA F^2 = \theta \cdot \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \cdot \frac{1}{V} \int \exp -\mu l dV \cdot F^2$$

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
 realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

## 12. Teoria czynników struktury i problem fazowy.

Trójwymiarową periodyczną sieć krystaliczną opisujemy w bazie wektorów  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  i  $\mathbf{c}$ , związanych z wybranym układem krystalograficznym. Jednak w przestrzeni można zdefiniować nieskończenie wiele baz i dokonywać transformacji między nimi. W szczególności dla bazy wektorów  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  i  $\mathbf{c}$  przestrzeni rzeczywistej możemy wybrać bazę wektorów odwrotnych  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  i  $\mathbf{c}^*$  definiujących sieć tak zwaną odwrotną. Wektory sieci odwrotnej można wybrać następująco: dla płaszczyzn rodzin (100), (010) i (001) prowadzi się proste prostopadłe, z punktu wybranego za początek układu w sieci odwrotnej odmierając odcinek  $1/d_{100}$  równy  $\mathbf{a}^*$  i odpowiednie dla pozostałych osi. Obrazem płaszczyzny (hkl) w przestrzeni rzeczywistej jest punkt hkl w przestrzeni odwrotnej definiowany przez wektor  $\mathbf{h} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ .

Funkcję  $G(\mathbf{h})$  nazywamy transformatą Fouriera funkcji  $g(\mathbf{x})$ , gdy

$$G(\mathbf{h}) = T[g(\mathbf{x})] = \int_{V_x} g(\mathbf{x}) \cdot \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{x}) dV_x$$

Wektor  $\mathbf{x}$  definiowany jest w przestrzeni rzeczywistej wektorów  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  i  $\mathbf{c}$ , zaś  $\mathbf{h}$  w przestrzeni odwrotnej  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  i  $\mathbf{c}^*$ . Funkcja  $g(\mathbf{x})$  jest wyznaczana z odwrotnej transformaty Fouriera funkcji  $G(\mathbf{h})$ :

$$g(\mathbf{x}) = T^{-1}[G(\mathbf{h})] = k \int_{V_h^*} G(\mathbf{h}) \cdot \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{x}) dV_h^*$$

Jest kilka ważnych twierdzeń dotyczących transformat. Transformata sumy funkcji jest sumą ich transformat. Transformata splotu dwóch funkcji jest iloczynem ich transformat:

$$T[g(\mathbf{x}) \otimes q(\mathbf{x})] = G(\mathbf{h}) \cdot Q(\mathbf{h})$$

Transformata funkcji odwrotnej jest  $G^*(\mathbf{h}) = T[g^*(-\mathbf{x})]$ . Można pokazać, że

$$P(\mathbf{x}) = \int_{V_h^*} G(\mathbf{h}) \cdot G^*(\mathbf{h}) \cdot \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{x}) dV_h^* = \int_{V_h^*} |G(\mathbf{h})|^2 \cdot \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{x}) dV_h^*$$

W komórce elementarnej można opisać rozkład gęstości elektronowej jako sumę rozkładów dla atomów  $a(\mathbf{x}) = \sum a_i(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i)$ . Transformata sumy funkcji jest sumą ich transformat. Jeśli transformata  $T[a_i(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i)] = f_i(\mathbf{h})$ , to transformatę funkcji  $a(\mathbf{x})$  można zapisać:

$$T[a(\mathbf{x})] = \sum f_i(\mathbf{h}) \cdot \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{x}_i)$$

W krystalografii funkcja  $g(\mathbf{x})$  to funkcja rozkładu gęstości elektronowej  $\rho(\mathbf{x})$ , zaś funkcja  $G(\mathbf{h})$  to czynnik struktury  $F(\mathbf{h})$ . Stąd można zapisać:

$$F(\mathbf{h}) = \int_{V_x} \rho(\mathbf{x}) \cdot \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{x}) dV_x$$

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Dla dyskretnego rozkładu punktowych atomów:

$$F(\mathbf{h}) = \sum f_i \cdot \exp(2\pi i \mathbf{h} \mathbf{x}_i)$$

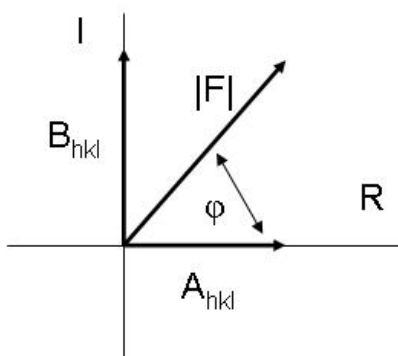
Odwrotna transformacja Fouriera pozwala wyliczyć funkcję rozkładu gęstości elektronowej  $\rho(\mathbf{x})$  w punkcie o współrzędnych  $\mathbf{x}$

$$\rho(\mathbf{x}) = V^{-1} \sum_{\mathbf{h}} F(\mathbf{h}) \cdot \exp(-2\pi i \mathbf{h} \mathbf{x})$$

Transformacja Fouriera z czynników struktury pozwala wyliczyć rozkład gęstości elektronowej w kryształach  $\rho(xyz) = V^{-1} \sum F(hkl) \cdot \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)]$ . Bezpośrednie użycie tego równania nie jest możliwe. Czynniki struktury, jako wielkości zespolone opisuje się amplitudą  $|F(hkl)|$  oraz fazą  $\varphi(hkl)$ :  $F(hkl) = |F(hkl)| \cdot \exp[i\varphi(hkl)]$ . Pomiar dyfrakcyjny dostarcza nam informacji o intensywności refleksów  $I(hkl)$ , które są proporcjonalne do kwadratu amplitudy  $|F(hkl)|^2$ . Można łatwo wyliczyć amplitudy jako pierwiastek z natężeń refleksów otrzymanych w eksperymencie dyfrakcyjnym  $|F(hkl)| = \sqrt{I(hkl)}$ , jednak brak informacji o fazie. To faza decyduje o jasności uzyskanej funkcji rozkładu gęstości elektronowej.

Problem fazowy można zilustrować **Rys. 12.1**. Czynniki struktury  $|F_{hkl}| \exp i\varphi$  można wyrazić jako sumę wektorową składowych rzeczywistej i urojonej.

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \exp i\varphi = |F_{hkl}|(\cos\varphi + i\sin\varphi) = A_{hkl} + iB_{hkl}$$



**Rys. 12.1**

Natężenie zmierzone w eksperymencie dyfrakcyjnym  $I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2 = FF^* = A^2 + B^2$ . Nieznaną fazę  $\varphi$  Można ją wyliczyć ze znanych położenia atomów:

$$F_{hkl} = |F_{hkl}|(\cos\varphi + i\sin\varphi) = A_{hkl} + iB_{hkl}$$

$$\operatorname{tg}\varphi_{hkl} = B_{hkl} / A_{hkl}$$

Wtedy eksperymentalne  $F_{hkl} = |F_{hkl}| \exp i\varphi$

lub w oparciu o model  $F = \sum f_i \exp 2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)$

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Funkcja rozkładu gęstości elektronowej w punkcie o współrzędnych xyz

$$\rho_{xyz} = V^{-1} \sum_{hkl} F_{hkl} \exp -2\pi i(hx+ky+lz)$$

lub gdy znamy rodzaj i położenie  $x_i, y_i, z_i$  atomów w komórce

$$\rho_{xyz} = V^{-1} \sum_{hkl} \left[ \sum_i f_i \exp 2\pi i(hx_i+ky_i+lz_i) \right] \exp -2\pi i(hx+ky+lz)$$

Istotą problemu fazowego jest więc fakt, że fazę niezbędną do określenia położenia atomów możemy wyliczyć znając te położenia!

Trzeba zauważyć, że w wielu przypadkach można odgadnąć położenie wybranych atomów w strukturze porównując liczbę punktów równoważnych symetrycznie w danej grupie przestrzennej (lprs) z liczbą cząsteczek w komórce elementarnej  $Z$  wyznaczoną w oparciu o pomiar gęstości kryształu  $d$ . Gęstość można wyrazić jako iloraz masy i objętości komórki elementarnej:

$$d = m_k/V_k = 1.6604 Z \text{ Mcz} / V_k$$

$$Z = 0.6023 dV_k / \text{Mcz}$$

Liczbę punktów równoważnych symetrycznie oblicza się dla każdej grupy przestrzennej jako iloczyn liczby punktów związanych w grupie translacyjnej Bravais i liczby punktów związanych symetriami w danej grupie. Należy przypomnieć, że liczba punktów równoważnych symetrycznie dla translacyjnych elementów symetrii jest równa liczbie punktów związanych nietranslacyjnymi symetriami.

Jeżeli  $Z > \text{lprs}$ , to w części asymetrycznej struktury mamy więcej niż 1 cząsteczkę (jednostkę chemiczną). Gdy  $Z = \text{lprs}$ , część asymetryczna struktury zawiera jedną cząsteczkę. W obu przypadkach cząsteczki mają tylko symetrię tożsamościową i nie można nic wywnioskować o położeniu cząsteczki. W przypadku gdy  $Z < \text{lprs}$ , ułamek cząsteczki równy ilorazowi  $Z/\text{lprs}$  znajduje się w części asymetrycznej, a zatem cząsteczka wykazuje wewnętrzną symetrię. W grupach przestrzennych mamy symetrie translacyjne lub zwykłe, a tylko te ostatnie (osie obrotu, płaszczyzny, środek) mogą opisywać symetrię cząsteczki. Jeśli zatem w cząsteczce występuje atom, który musi być niezmienniczy w danym przekształceniu, to jego współrzędne są ściśle określone. Aby przybliżyć sposób rozumowania, rozważmy wybrane przykłady.

Kompleks  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  krystalizuje w rombowej grupie przestrzennej Pbc. Zatem pełny zestaw symetrii obejmuje trzy płaszczyzny z poślizgiem, trzy osie śrubowe  $2_1$  oraz środek symetrii. Liczba punktów równoważnych symetrycznie w tej grupie  $\text{lprs} = 8$ . Pomiar gęstości wykazał, że w objętości komórki elementarnej mamy 8 cząsteczek. Dlatego na część asymetryczną przypada  $8/8=1$  cząsteczka, co oznacza, że cząsteczka nie ma wewnętrznej symetrii. Jeśli pomiar gęstości wykaże, że  $Z=4$ , wtedy w części asymetrycznej mamy  $4/8$  czyli połowę cząsteczki. Drugą część cząsteczki uzyskamy przekształcając pierwszą stosując operację symetrii wiążącej 2 punkty równoważne symetrycznie. Wszystkie symetrie występujące w tej grupie przestrzennej (płaszczyzny z

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

poślizgiem, osie śrubowe i środek symetrii) spełniają ten warunek. Jednak tylko symetria środka (nieprzeglądająca) może opisać symetrię cząsteczki badanego kompleksu. Ponieważ cząsteczka zawiera jeden jon centralny, musi on być punktem niezmienniczym przekształcenia, czyli jego położenie pokrywa się z położeniem środka. W konsekwencji znamy położenie jonu Pt(0,0,0).

Kryształ  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  otrzymano w grupie  $P2_1/c$  przy  $Z=2$ . W tej grupie mamy dwa translacyjne elementy symetrii – oś śrubową i płaszczyznę z poślizgiem, oraz nieprzeglądającą symetrię środka. Tylko nieprzeglądające elementy symetrii mogą opisywać symetrię cząsteczki. Dlatego w omawianym przykładzie cząsteczka musi wykazywać symetrię środka, a pojedynczy jon platyny musi leżeć na środku symetrii. Przyjęto, że wyboru początku układu współrzędnych dokonuje się tak, że jest to jeden z punktów niezmienniczych przekształceń w grupie symetrii. Jeśli grupa jest centrosymetryczna, to początek układu pokrywa się ze środkiem symetrii. Stąd współrzędne jonu  $\text{Pt}^{2+}$  to 000.

Kompleks  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  krystalizuje w grupie przestrzennej  $Pnn2$ . Jest to grupa z układu rombowego, a więc trzy miejsca w symbolu charakteryzują symetrię kierunków X, Y i Z układu. Oznacza to, że oś dwukrotna ma kierunek Z. W tej grupie są 4 położenia równoważne symetrycznie. Z pomiaru gęstości wynika wartość  $Z=2$ , co oznacza 1/2 cząsteczki w części asymetrycznej i w konsekwencji symetrię  $C_2$  cząsteczki. Oś dwukrotna to zbiór punktów  $\{0, 0, z\}$ , gdzie  $z$  przyjmuje dowolną wartość. Analizowana grupa należy do grup polarnych, i można przyjąć dowolną wartość współrzędnej  $z$  dla jednego z atomów, wyznaczając w ten sposób jego położenie względem początku układu, czyli wybierając początek układu! To pozwala wyliczyć wartość fazy  $\varphi$  i funkcję rozkładu gęstości elektronowej.

W podobnych przypadkach wydedukowanie współrzędnych atomów pozwala na obliczenie przybliżonej wartości fazy i dalej funkcji rozkładu gęstości elektronowej. Takie odgadnięcie struktury jest jednym ze sposobów rozwiązywania problemu fazowego.

Dla odgadniętego lub znanego położenia atomu lub kilku atomów, można wyliczyć czynnik struktury zgodnie ze wzorem:

$$F = \sum f_i \exp 2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i) = A_{hkl} + iB_{hkl}$$

Fazy obliczone dla wszystkich refleksów są przybliżone, gdyż oparte są o wkład tylko kilku atomów. Jednak jeśli ten wkład jest istotny (dla ciężkich atomów  $f_i$  jest duże), to uzyskane wartości są dobrym przybliżeniem rzeczywistych faz. Wtedy maksima na obliczonej mapie rozkładu gęstości elektronowej ujawnią położenie kolejnych atomów, których wkład do wartości obliczonego czynnika struktury a w konsekwencji do fazy uwzględnia się w kolejnym obliczeniu. Tak metodą kolejnych iteracji można zlokalizować wszystkie ciężkie atomy, poprawiając wyliczone wartości fazy dla wszystkich refleksów. Znalezienie położenia atomów wodoru prowadzi się po uściśleniu struktury metodą najmniejszych kwadratów przez dopasowanie współrzędnych i amplitud oscylacji atomów niewodorowych do danych eksperymentalnych (obserwowane natężenia lub czynniki struktury)

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

### 13. Rozwiązanie problemu fazowego. Metoda Pattersona.

Problem fazowy polega na tym, że z eksperymentu dyfrakcyjnego otrzymujemy wartości natężeń wiązek  $I_{hkl}$ , a te można przeliczyć na amplitudy czynników struktury  $|F_{hkl}|$ . Jednak te eksperymentalne dane nie pozwalają na obliczenie odwrotnej transformaty Fouriera

$$\rho_{xyz} = V^{-1} \sum_{hkl} F_{hkl} \exp -2\pi i(hx+ky+lz)$$

gdyż nie znamy wartości fazy pozwalającej wyliczyć  $F_{hkl} = |F_{hkl}| \exp i\phi$ . Fazę można wyliczyć, jeśli znamy rodzaj i położenie atomów w komórce  $x_i, y_i, z_i$

$$\rho_{xyz} = V^{-1} \sum_{hkl} [\sum_i f_i \exp 2\pi i(hx_i+ky_i+lz_i)] \exp -2\pi i(hx+ky+lz)$$

oraz

$$\operatorname{tg}\phi_{hkl} = B_{hkl} / A_{hkl}$$

Znaczenie fazy dla otrzymania poprawnej funkcji rozkładu materii ilustruje **Rys. 13.1**. Zdjęcia dwóch krystalografów Jeroma Karle i Herberta Hauptmanna, laureatów nagrody Nobla, zostały zamienione na zbiór czynników  $F$  (zaczernienie) i faz. Stąd obliczono mapy rozkładu czyli odtworzono zdjęcia dla poprawnej kombinacji faz i zaczernień, uzyskując dokładne zdjęcia obu noblistów. Użycie  $F$  ze zdjęcia Karle i fazy ze zdjęcia Hauptmanna dało zdeformowany obraz Hauptmanna, zaś procedura odwrotna – obraz Karle. To wskazuje, że decydująca o obliczonej mapie rozkładu materii jest właśnie faza!



**Rys. 13.1**

Obok odgadnięcia struktury (przypadek praktycznie niemożliwy dla białek czy kwasów nukleinowych!) istnieje kilka eleganckich formalnie metod rozwiązania problemu fazowego.

Metoda Pattersona polega na zastosowaniu odwrotnej transformacji Fouriera do natężeń refleksów zmierzonych eksperymentalnie (funkcja Pattersona  $P$ ). Wyniki pomiaru należy przedtem

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

skorygować o czynniki geometryczne i fizyczne wpływające na mierzone natężenie, a opisane poprawkami Lorentza  $L$ , polaryzacyjną  $p$  i absorpcji  $A$ :

$$I = LpA |F|^2 = LpA FF^*$$

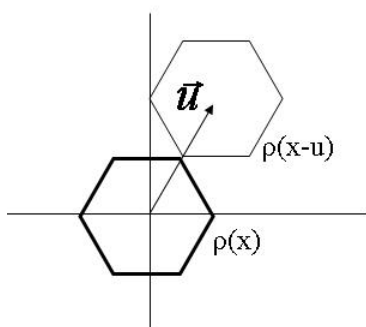
Odwołując się do wstępu matematycznego o transformatach, można wartość transformaty w punkcie  $u, v, w$  zapisać:

$$P_{uvw} = V^{-1} \sum_{hkl} FF^* \exp(-2\pi i(hu + kv + lw))$$

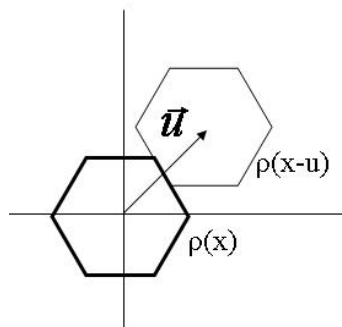
Transformata splotu jest równa iloczynowi transformat. Zarówno  $F$  jak i  $F^*$  są transformatami Fouriera funkcji rozkładu gęstości materii. Stąd powyższy zapis odpowiada splotowi funkcji rozkładu gęstości elektronowej  $\rho_{xyz}$  oraz funkcji przesuniętej o wektor  $[uvw]$

$$P_{uvw} = \int \rho_{xyz} \otimes \rho_{x-u, y-v, z-w} dV$$

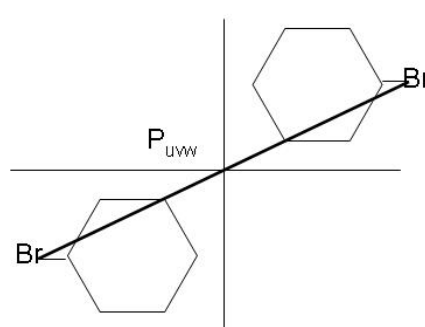
W punkcie  $uvw$  wartość funkcji Pattersona jest proporcjonalna do  $\rho_{xyz} \otimes \rho_{x-u, y-v, z-w}$ . Jeśli wektor  $uvw$  odpowiada wektorowi między atomami o dużej liczbie atomowej, gęstość elektronowa  $\rho$  związana z tymi atomami jest duża i wartość funkcji  $P_{uvw}$  jest duża. Jeżeli  $uvw$  nie jest wektorem międzyatomowym, to w  $(xyz)$  ( $x-u, y-v, z-w$ ) lub w obu punktach gęstość ma wartość bliską zeru, zatem wartość funkcji Pattersona  $P$  jest mała lub zerowa (**Rys. 13.2** i **Rys. 13.3**).



Rys. 13.2



Rys. 13.3



Rys. 13.4

Jeśli  $uvw$  to składowe wektora między atomami, to  $P_{uvw} \sim I.a.(at1) \bullet I.a.(at2)$ , a składowe wektora są równe  $u=x_2-x_1$   $v=y_2-y_1$   $w=z_2-z_1$  (**Rys. 13.4**). Dla struktury bromobenzenu piki odpowiadające wektorom międzyatomowym Br-Br, Br-C i C-C będą miały wysokość proporcjonalną do 1225, 210 i 36. Dlatego po wyliczeniu wartości funkcji Pattersona łatwo byłoby zidentyfikować piki odpowiadające wektorom Br-Br. Trzeba zauważyć, że dla struktury  $N$ -atomowej mamy  $N(N-1)$  pików. Interpretacja jest nawet bardziej skomplikowana, bo funkcja Pattersona wykazuje symetrię środka, gdyż zawiera piki międzyatomowe 1-2 oraz 2-1.

Dalszym ułatwieniem interpretacji funkcji Pattersona są cięcia Harkera, definiowane jako wektory między atomami związanymi symetrią w danej grupie przestrzennej. Po zidentyfikowaniu grupy na podstawie symetrii obrazu dyfrakcyjnego i wygaszeń systematycznych można określić

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
 realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

cięcia Harkera. Przykładowo dla grupy przestrzennej C2/c cięcia będą związane z działaniem sieci translacyjnej C, środka symetrii, osi dwukrotnej i płaszczyzny c. W tej grupie dla komórki C cięcie uvw odpowiada wektorowi  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ , dla środka  $2x, 2y, 2z$  (**Rys. 13.4**), dla osi dwukrotnej [010]  $2x, 0, 2z$ , a dla płaszczyzny z poślizgiem c to wektor  $0, 2y, \frac{1}{2}$ .

Pozostaje pytanie kiedy da się zastosować metodę Pattersona do rozwiązania problemu fazowego. Narzucająca się odpowiedź – dla struktur zawierających atomy cięższe od pozostałych. Jak ciężkie? To określa wzór Sima,  $\Sigma Z^2_{\text{heavy}} / \Sigma Z^2_{\text{light}} \sim 0.5$ . Jednak przy wartości ilorazu około 0.1 też można uzyskać rozwiązanie. Efektywnie można użyć tej metody dla rozwiązania struktury związków organicznych zawierających atom siarki lub cięższy. Obecność atomu Br praktycznie gwarantuje, że obliczone położenie atomu ciężkiego da fazy, które pozwolą obliczyć mapę gęstości elektronowej pokazującą cząsteczkę lub jej duży fragment. Natomiast metoda Pattersona nie da się zastosować do zwykłych związków organicznych, gdyż nie ma tam atomów dużo cięższych niż pozostałe - trudno odróżnić cięcie Harkera O-O (~64) od O-C (~48) i C-C (~36) gdy funkcja Pattersona ma N(N-1) pików.

Należy też podkreślić, że metoda Pattersona jest stosunkowo mało wrażliwa na błędy systematyczne wynikające z eksperymentu. Ważne jest uzyskanie rzeczywistych wartości  $|F|^2$  przez korektę zmierzonych natężeń refleksów o czynniki Lorentza, polaryzacyjny i absorpcję. Z drugiej strony konieczność zastosowania cięć Harkera powoduje, że trzeba poprawnie określić grupę przestrzenną.

Użycie cięć Harkera jest proste i daje informację o położeniu ciężkich atomów. Można także potwierdzić występowanie poszczególnych przekształceń w grupach przestrzennych. Ilustrują to dyskutowane przykłady.

Kryształ  $UF_6$  wykazuje symetrię P-1;  $a=b=c=10 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90$ . Piki międzyatomowe U-U będą miały wysokość proporcjonalną do  $92^2 = 8464$  U-F  $\sim 92 \cdot 9 = 828$  F-F  $\sim 9^2 = 81$ . Położenia atomów równoważnych symetrycznie to  $x, y, z$  i  $-x, -y, -z$ . W strukturze  $UF_6$  najwyższe piki Pattersona odpowiadają wektorom U-U:  $P(U-U) = P(uvw) = P(2x, 2y, 2z)$ . Analiza niższych pików często pozwala na lokalizację atomów lekkich, dających kolejne piki:

P	u( $\Delta x$ )	v( $\Delta y$ )	w( $\Delta z$ )	
850	0.10	0.34	0.02	U-U: U(x=0.05 y=0.17 z=0.01)
80	0.23	0.17	0.01	U-F: F1(0.18,0,0) U-F1 1.6 Å
80	0.05	0.35	0.01	U-F: F2(0,0.18,0) U-F2 1.6 Å
10	0.18	0.18	0.00	F1-F2 : F2-F1 2.54 Å

Kryształ  $UF_6$  ma symetrię  $P2_1/c$ ; stałe sieci  $a=b=c=10 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90$ . Położenia równoważne symetrycznie to (1)  $x, y, z$ ; (2)(C)  $-x, -y, -z$ ; (3)( $2_1$ )  $-x, 0.5+y, 0.5-z$ ; (4)(c)  $x, 0.5-y, 0.5+z$ . Cięcia Harkera dla osi śrubowej pozwalają wyznaczyć tylko współrzędne x i z, dla płaszczyzny z poślizgiem tylko współrzędną y. Jak je dopasować? Poprawna lokalizacja daje cięcia Harkera  $2x, 2y, 2z$  od środka symetrii, co powinno potwierdzić poprawność rozwiązania:

$2_1$	P(3-1), P(2-4)	$2x, 1/2, 1/2-2z$
c	P(4-1)	$0, 1/2-2y, 1/2$



Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
 realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

C P(2-1)                    2x, 2y, 2z

P	u( $\Delta x$ )	v( $\Delta y$ )	w( $\Delta z$ )		
850	0.10	0.50	0.20	U-U (2 <sub>1</sub> ):	U(x=0.05 y z=0.15)
850	0.00	0.10	0.50	U-U(c):	U(x y=0.20 z)
850	0.10	0.40	0.30	U-U (C):	u(0.05, 0.20, 0.15)

Z cięć Harkera w grupie P<sub>21/c</sub> można jednoznacznie określić położenie U, jednak trzeba rozważyć wszystkie możliwe cięcia, a uzyskane wyniki muszą być spójne wewnętrznie. Narzuca się istotna uwaga – nie ma znaczenia położenie elementu symetrii w komórce elementarnej, tylko odległość atomów od danego elementu symetrii. Dlatego wyliczenie położenia atomów równoważnych symetrycznie dla danego przekształcenia można prowadzić przez iloczyn macierzowego operatora przekształcenia i macierzy opisującej atom xyz.

Należy też zwrócić uwagę, że nietranslacyjne elementy symetrii dają odpowiednie cięcia Harkera, a więc można potwierdzić ich występowanie w grupie przestrzennej. Takiej informacji nie uzyska się z analizy wygaszeń systematycznych, bo występują one tylko dla przekształceń związanych z ułamkowymi translacjami.

Najwyższy pik na mapie Pattersona będzie odpowiadał wektorom zerowym przesunięcia wszystkich atomów P(000)~ $\Sigma(1.a.)^2$  (ciężkich i lekkich). Identyczne co do wysokości piki Pattersona pochodzą od sieci translacyjnych Bravais, co pozwala z transformaty Fouriera F<sup>2</sup> zidentyfikować typ komórki:

P	translacje a,b,c	piki uvw: 1,0,0 0,1,0 0,0,1
A	$\frac{b+c}{2}$	0, 1/2, 1/2
B	$\frac{a+c}{2}$	1/2, 0, 1/2
C	$\frac{a+b}{2}$	1/2, 1/2, 0
F	$\frac{b+c}{2}, \frac{a+c}{2}, \frac{a+b}{2}$	0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2; 0, 1/2, 1/2
I	$\frac{a+b+c}{2}$	1/2, 1/2, 1/2

Obliczona funkcja Pattersona P(**u**) jest odwrotną transformatą eksperymentalnych natężeń refleksów rejestrowanych w eksperymencie dyfrakcyjnym. Zastosowanie cięć Harkera pozwala na wyliczenie współrzędnych najcięższych atomów. W większości przypadków nie uzyskamy jednak pełnej informacji strukturalnej, czyli współrzędnych wszystkich atomów. Rodzi się więc pytanie o użyteczność takiej metody rozwiązania problemu fazowego. Wkład każdego atomu do czynnika struktury F zależy od atomowego czynnika rozpraszania, czyli od liczby atomowej. Zatem w przypadku struktury z ciężkim atomem, wkład takiego atomu jest największy. Zlokalizowanie takiego atomu metodą Pattersona pozwala na obliczenie wartości faz, które są dobrym przybliżeniem prawdziwych faz refleksów. Zastosowanie takich faz do obliczenia funkcji rozkładu materii pozwala zlokalizować kolejne atomy, obliczyć bardziej dokładne fazy i w kolejnych iteracjach znaleźć położenia wszystkich atomów w części asymetrycznej struktury. Należy podkreślić, że metoda Pattersona w specjalnych wariantach (MIR, MAD) jest najlepszą metodą rozwiązania problemu fazowego stosowaną w krytalografii białek.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

## 14. Rozwiązanie problemu fazowego. Metody bezpośrednie.

Co zrobić, gdy nie można odgadnąć położenia atomów w strukturze (bo nie jest spełniony wymóg  $Z < l_{\text{pr}}$ ) albo nie ma atomów istotnie cięższych od pozostałych (co uniemożliwia zastosowanie metody Pattersona)? Dla struktur zawierających ‘jednakowo lekkie’ atomy stosuje się metody bezpośrednie, za opracowanie których Jerome Karle i Herbert Hauptmann uzyskali w 1985 roku nagrodę Nobla. Metody bezpośrednie oparte są na zależnościach między wartościami normalizowanych czynników struktury  $E_{\text{hkl}}$ . Pierwszym etapem jest skalowanie refleksów i obliczenie ogólnego czynnika temperaturowego metodą Wilsona. Aby wyliczyć  $E$  z czynników struktury  $F$  trzeba znać czynnik skali  $t$  i czynnik temperaturowy  $B$  opisujący oscylacje atomów:

$$F_{\text{rel}} = t |F| = \sqrt{\frac{I}{LpA}} \quad \text{jest obliczany z eksperymentalnych danych } I_{\text{hkl}}$$

$$F_{\text{rel}} = t |\sum f_{i0} \exp 2\pi i(hx+ky+lz) \exp(-B_i \sin^2 \theta / \lambda^2)|$$

gdzie  $f_{i0}$  – atomowy czynnik rozpraszania dla atomu w spoczynku

Jeśli przyjąć, że drgania atomów są sferyczne (izotropowe) i mają jednakową amplitudę (czynnik temperaturowy  $B_i = B$ ), to równanie się upraszcza:

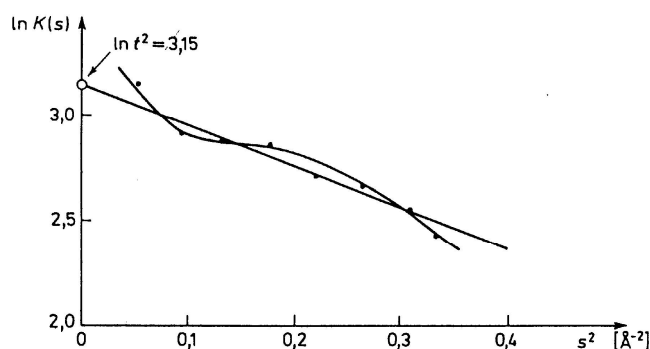
$$F_{\text{rel}} = t \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2) |\sum f_{i0} \exp 2\pi i(hx+ky+lz)| = t \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2) |F|$$

$$|F|^2 = F_{\text{rel}}^2 / t^2 \exp[-2B \sin^2 \theta / \lambda^2]$$

Przyjmując  $s = \sin \theta / \lambda$  oraz dla średnich wartości  $F$  i  $F_{\text{rel}}$  uzyskamy zależność Wilsona:

$$\ln t^2 - 2Bs^2 = \ln K(s)$$

W praktyce wybiera się przedziały  $s = \sin \theta / \lambda$ , dla których liczy się średnie wartości  $\langle F_{\text{rel}}^2 \rangle$  oraz eksperymentalne  $\langle F^2 \rangle = I / LpA$ , średnie wartości  $f_i = f_0 \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$ . Następnie sporządza się wykres  $\ln K$  w funkcji  $s^2$ , aproksymując prostą (**Rys. 14.1**). Czynnik skali ( $\ln t^2$ ) wylicza się z równania prostej dla  $s^2 = 0$ . Nachylenie prostej daje wartość  $-2B$ .



**Rys. 14.1**

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
 realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Po obliczeniu czynnika skali  $t$  oraz średniej wartości czynnika temperaturowego  $B$  dla wszystkich atomów struktury, prowadzi się normalizację czynników struktury zgodnie z równaniem, w którym licznik ułamka to uzyskane po skalowaniu kwadraty czynników struktury, mianownik zawiera sumę kwadratów atomowych czynników rozpraszania z uwzględnieniem  $B$  i mnożnik uwzględniający zmianę natężeń związaną z wygaszeniami systematycznymi:

$$E_{hkl}^2 = |F_{hkl}|^2 / \sum f_i^2 \varepsilon$$

Dla znormalizowanych czynników  $E_{hkl}$  średnia wartość ich kwadratu  $\langle E^2 \rangle = 1$ . Analiza statystyki dla różnych struktur wykazała, że rozkłady znormalizowanych czynników struktury  $E$  dla struktur krystalizujących w grupach przestrzennych centrosymetrycznych i bez środka symetrii różnią się znacząco (Tabela poniżej). Szczególnie średnia wartość  $\langle E^2 - 1 \rangle$  pozwala w większości przypadków zdecydować, czy kryształ wykazuje symetrię środka, gdyż wartość dla struktur centrosymetrycznych 0.968 jest znacznie większa niż dla struktur bez środka symetrii 0.736. Tabela zawiera dane dla dwóch związków. Badania strukturalne wykazały, że kompleks cudmtp był centrosymetrycznym dimerem o budowie  $[Cu_2Cl_4(dmp)_2]$ . Związek o nazwie be2 to czysta optycznie pochodna terpeny z trzema centrami chiralnymi w cząsteczce. Jeśli normalizację czynników struktury przeprowadzi się starannie, analiza statystyczna rozkładu  $E$  pozwala obejść ograniczenia wynikające z prawa Friedla.

	Centro	Niecentro	cudmtp	be2
$\langle E^2 \rangle$	1.0	1.0	0.806	0.870
$\langle E \rangle$	0.798	0.886		
$\langle E^2 - 1 \rangle$	0.968	0.736	0.950	0.792
Ilość $ E  > 1.0$	31.7%	36.8	31.5	33.5
Ilość $ E  > 2.0$	4.6	1.8	5.1	2.9
Ilość $ E  > 3.0$	0.3	0.01	0.5	0.1
			Centro	Niecentro

Powróćmy do problemu fazowego. Dla transformat Fouriera  $G(h)$  gęstości elektronowej zachodzi związek w przestrzeni odwrotnej  $G(h) = \int G(h')G(h-h')dV^*$ . Podstawą teoretyczną metod bezpośrednich jest wynikające z tego równanie Sayre'a, w którym całkę można zastąpić sumą po  $h'$  (refleksach)

$$E(h) = T \sum E(h')E(h-h')$$

Dla struktur centrosymetrycznych rozwiązanie jest względnie łatwe. Można wykazać, że dla nich faza może mieć tylko dwie wartości: 0 lub  $\pi$ . To odpowiada zależności

$$E(h) = |E(h)| \cos \alpha = |E(h)| s(h) \quad \text{gdzie } s(h) \text{ to } +1 \text{ lub } -1$$

Równanie Sayre'a dla dużych wartości znormalizowanych czynników struktury  $E$  dla trypletu refleksów o wskaźnikach  $h$ ,  $h'$  oraz  $h-h'$  prowadzi do zależności  $\Sigma_2$ :

$$s(h) = s(h')s(h-h'),$$

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
 realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

której szczególnym przypadkiem jest zależność  $\Sigma_1$  gdy  $h = 2h'$  :  $s(h) = s(h')s(h')$ . Ta zależność wskazuje, że bez względu na wartość fazy refleksu  $h'$ , faza refleksu  $h$  wynosi 0.

Prawdopodobieństwo poprawnego określenia fazy z zależności  $\Sigma_2$  dla struktury N-atomowej:

$$p = 1/2 + 1/2 \operatorname{tgh} [1/N^{1/2} | E(h_1)E(h_2)E(h_3) | ]$$

Prawdopodobieństwo rośnie dla refleksów o dużych  $E(h_1)$ ,  $E(h_2)$ ,  $E(h_3)$ , maleje dla dużych  $N$ . Wynika z tego, że metody bezpośrednie można stosować dla stosunkowo małych struktur, ale nie dla białek. Można jednak wykonać dwa pomiary dyfrakcyjne, dla natywnego białka oraz dla białka po związaniu ciężkich jonów. Jeśli nie zaszły zmiany konformacji białka, a także zmiany wielkości komórki elementarnej i symetrii sieci, można obliczyć różnicę wartości czynników struktury dla tych samych refleksów  $F(hkl)$ , pochodzącą tylko od ciężkich atomów. Normalizacja takich różnicowych czynników struktury pozwala na przypisanie faz refleksom i stąd lokalizację ciężkich jonów (atomów).

Dla struktur niecentrosymetrycznych nie ma ograniczenia wartości fazy refleksów. Stosuje się wzór tangensowy Karle-Hauptmanna

$$\operatorname{tg} \alpha(h) = \frac{\sum | E(h')E(h-h') \sin[\alpha(h) + \alpha(h-h')] |}{\sum | E(h')E(h-h') \cos[\alpha(h') + \alpha(h-h')] |}$$

Ta metoda obliczenia fazy refleksu  $hkl$  może być stosowana dla struktur związków organicznych i metaloorganicznych. Należy pamiętać, że u podstaw metod bezpośrednich leży założenie o identyczności wszystkich atomów w strukturze i ich jednakowych oscylacjach wokół położenia równowagi. Jeśli to uproszczenie jest zbyt drastyczne, metoda może zawieść. Kolejnym ograniczeniem jest normalizacja, wymagająca znajomości składu związku w badanym kryształ. Wprowadzenie błędów na tym etapie może utrudnić uniemożliwić rozwiązanie problemu fazowego. Niepoprawna symetria może spowodować uśrednienie wartości czynników struktury nie związanych symetrią w rzeczywistym kryształ, co także może uniemożliwić rozwiązanie struktury.

Znormalizowane czynniki struktury  $E_{hkl}$  mają takie same właściwości jak czynniki struktury  $F_{hkl}$ . Odwrotna transformacja Fouriera prowadzi do wyliczenia map rozkładu gęstości elektronowej. W praktyce metod bezpośrednich wybieramy zbiór startowy refleksów o dużych wartościach np.  $E(h) > 2.5$ , spełniających dużo zależności  $\Sigma_2$ , przyjmujemy wartości fazy  $\alpha(h)$  refleksów startowych, następnie wyznaczamy fazy refleksów stosując limit prawdopodobieństwa np 99%. W oparciu o uzyskane fazy wyliczamy mapy gęstości  $E$

$$\rho_{xyz} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |E_{hkl}| \exp i \alpha_{hkl} \exp -2\pi i (hx + ky + lz)$$

Znajdując atomy na mapach  $\rho_{xyz}$  obliczamy nowe fazy i lepsze mapy lokalizując wszystkie atomy:

$$\rho_{xyz} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F| \exp 2\pi i \alpha \exp -2\pi i (hx + ky + lz)$$

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Ze względu na rodzaj zastosowanych czynników struktury, mamy kilka rodzajów funkcji opisujących rozkład gęstości elektronowej. We wszystkich przypadkach fazy  $\varphi$  są obliczane w oparciu o współrzędne zlokalizowanych atomów (metody bezpośrednie, metoda Pattersona,).

Funkcja  $\rho_{\text{calc}}$  opisująca obliczony rozkład gęstości elektronowej odpowiada aktualnemu modelowi rzeczywistej struktury kryształu. Jest ona liczona jako odwrotna transformata Fouriera obliczonych czynników struktury  $F_{c,hkl}$  będących sumą wkładów atomów o znanych współrzędnych:

$$F_{c,hkl} = \sum f [\cos 2\pi (hx+ky+lz) + i \sin 2\pi (hx+ky+lz)] = A + iB$$

$$\rho_{\text{calc}} = V^{-1} \sum_{hkl} F_{c,hkl} \exp -2\pi i (hx+ky+lz)$$

Czynnik  $F_{o,hkl}$  ( $F_{hkl}$  obserwowany) obliczany jest z użyciem  $|F_{hkl}|$  z eksperymentu oraz fazy  $\varphi_c$  określonej z częściowo znanej struktury:

$$F_o = |F| \exp i\varphi_c \quad \text{gdzie} \quad \varphi_c = \text{tg}^{-1} [\sum f \sin 2\pi (hx+ky+lz) / \sum f \cos 2\pi (hx+ky+lz)]$$

Obserwowana gęstość elektronowa  $\rho_{\text{obs}}$  jest liczona jako odwrotna transformata  $F_o$ . Jest to mapa rzeczywistego rozkładu gęstości eksperymentalnej, tej, która powoduje powstanie zmierzonego obrazu dyfrakcyjnego kryształu.

$$\rho_{\text{obs}} = V^{-1} \sum_{hkl} F_o \exp -2\pi i (hx+ky+lz)$$

Bardzo ważna i użyteczna jest transformata z różnicy funkcji  $F_o$  i  $F_c$ , odpowiadająca różnicy funkcji rozkładu gęstości  $\rho_{\text{obs}} - \rho_{\text{calc}} = \Delta\rho$ . Mapa ta nazywana jest mapą różnicową. Różnica czynników struktury refleksów  $hkl$  liczona jest jako:

$$F_o - F_c = |F| \exp i\varphi_c - \sum f_i \exp 2\pi i (hx_i + ky_i + lz_i)$$

$$\Delta\rho(xyz) = V^{-1} \sum_{hkl} (F_o - F_c) \exp -2\pi i (hx+ky+lz) = \rho_{\text{obs}}(xyz) - \rho_{\text{calc}}(xyz)$$

Funkcja różnicowa służy do kompletowania i korygowania błędów struktury. Wartość  $\Delta\rho(xyz) < 0$  oznacza, że  $\rho_{\text{obs}} < \rho_{\text{calc}}$ , czyli w modelu w punkcie  $xyz$  mamy za wysoką wartość  $\rho_{\text{calc}}$  w porównaniu z rzeczywistą gęstością – za ciężki atom lub atom w błędnym położeniu. Jeśli wartość  $\Delta\rho(xyz) > 0$  oznacza, że  $\rho_{\text{obs}} > \rho_{\text{calc}}$ . To z kolei znaczy, że w punkcie  $xyz$  brak atomu lub w modelu znajduje się tam atom o zbyt małej liczbie atomowej. Interpretacja map różnicowych gęstości pozwala na uzupełnienie brakujących atomów, zamianę niewłaściwych atomów, znalezienie atomów wodoru, skorygowanie niepoprawnej konformacji cząsteczki.

Do oceny jakości rozwiązania używa się tzw. wskaźnika rozbieżności  $R = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$

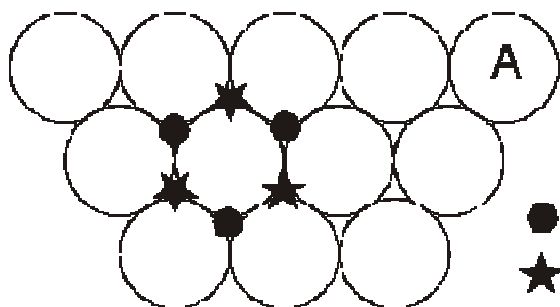
Dla początkowych etapów budowy modelu  $R \sim 30\%$ . Dla dobrze udokładnionych struktur małowcząsteczkowych  $R \sim 2-6\%$ , dla dobrze określonych struktur białek wskaźnik rozbieżności  $R$  przyjmuje wartości  $10-20\%$

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

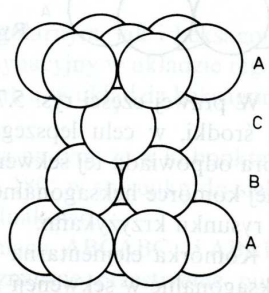
## 15. Elementy krystalochemii. Podstawowe typy struktur.

Sieć krystaliczna tworzona jest przez oddziaływania między jej składnikami. W kryształach może występować jeden lub różne rodzaje oddziaływań - mówimy wtedy o strukturach homodesmicznych i heterodesmicznych. Struktury mogą być jednoskładnikowe (pierwiastki) lub wieloskładnikowe (związki chemiczne). Oddziaływania między składnikami w sieci krystalicznej wpływają na właściwości chemiczne i fizyczne kryształów. W sieci krystalicznej mogą występować oddziaływania jonowe. Są to silne bezkierunkowe oddziaływania opisywane prawem Coulomba, a kryształy o takich oddziaływaniach powinny być rozpuszczalne w rozpuszczalnikach polarnych. Oddziaływania kowalencyjne są kierunkowe i silne, dlatego kryształy o takich oddziaływaniach są zwykle trwałe. Oddziaływania metaliczne mogą być słabe lub silne, ale są to oddziaływania bezkierunkowe. Oddziaływania wodorowe są słabe lecz kierunkowe. Oddziaływania van der Waalsa są słabe, występują w wielu strukturach, np. kryształach gazów, lecz są jedynymi oddziaływaniami w kryształach gazów szlachetnych. W zależności od składu, kryształy dzieli się na kryształy pierwiastków A, związków o stechiometrii AB, AB<sub>2</sub> itd.

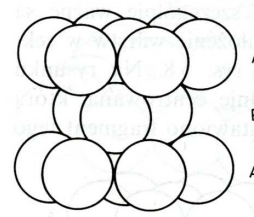
Wprowadzenie do podstawowych typów struktur jest oparte o rozważanie struktur zbudowanych z atomów tego samego pierwiastka. Jeśli zbudujemy taką dwuwymiarową sieć krystaliczną, każdy atom będzie stychny do sześciu identycznych atomów (**Rys. 15.1**). Identyfikacja oddziaływań między nimi powoduje, że powstaje dwuwymiarowa struktura najgęstszego upakowania. Taka warstwa ma symetrię heksagonalną 6mm. Pomiedzy pierwszym atomem i jego sześcioma sąsiadami występują luki, w których mogą lokować się atomy kolejnej warstwy. Luki są położone pomiędzy trzema atomami danej warstwy i mają trygonalną symetrię 3m. Rozmiar i odległość pomiędzy lukami w pierwszej warstwie powodują, że atomy kolejnej warstwy mogą obsadzać tylko co drugą lukę. Następna warstwa może zostać dodana przez obsadzenie luk w warstwie drugiej. Można symbolicznie opisać położenie atomów w tak tworzonej trójwymiarowej sieci stosując symbole A dla warstwy pierwszej, B dla atomów drugiej warstwy. Warstwa kolejna może zajmować luki odpowiadające położeniu drugiego rodzaju luk z warstwy pierwszej C lub położenie identyczne z atomami warstwy pierwszej A. Stąd periodycznie zbudowany kryształ może mieć sekwencję warstw ABAB... lub ABCABC... Energia oddziaływania pomiędzy warstwami jest identyczna niezależnie od zmiany wzajemnej orientacji warstw, gdyż luki w każdej z nich są identyczne. Powstaje więc możliwość wystąpienia nieregularności orientacji kolejnych warstw np. ..ABABCABAB.. bez utraty energii oddziaływania między atomami w strukturze. Takie zjawisko nosi nazwę modulacji struktury i jest stosunkowo częste.



Rys. 15.1



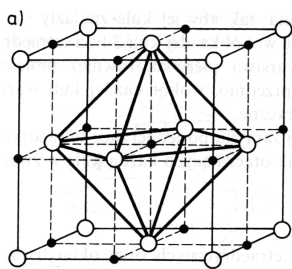
Rys. 15.2



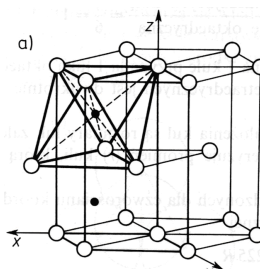
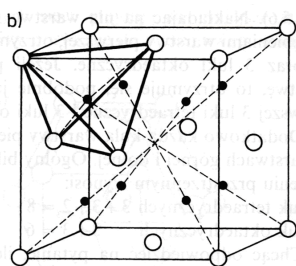
Rys. 15.3

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych” realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

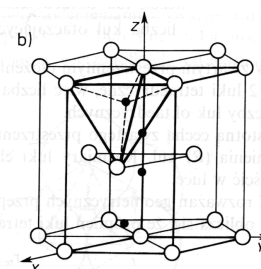
Trójwymiarowe struktury najgęstsze upakowania tworzone są z heksagonalnych warstw o sekwencji ABAB.. i ABCABC.. (Rys. 15.2 i Rys. 15.3) i wykazują symetrię heksagonalną lub regularną. Tak zbudowane są struktury metali lub gazów szlachetnych. W obu rodzajach struktur występują luki, tetraedryczne i oktaedryczne nazywane tak ze względu na symetrię ich otoczenia (Rys. 15.4 i Rys. 15.5). Wiele struktur krystalicznych jest zbudowanych z warstw heksagonalnych tworzących przez jeden składnik i luk obsadzanych przez inne składniki sieci.



Rys. 15.4.

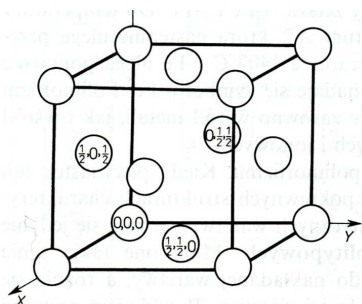


Rys. 15.5.

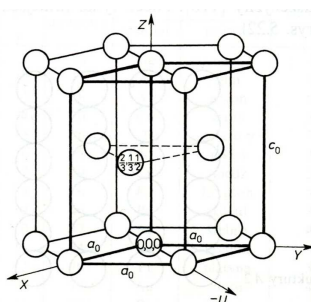


Pierwszym typem struktur najgęstsze upakowania jest struktura typu miedzi. W kryształach występują oddziaływania metaliczne. Jest to struktura o symetrii regularnej F, z układem warstw ABC (Rys. 15.6). Współrzędne atomów Cu są takie jak węzłów w sieci F, a symetria sieci to Fm3m. Osie  $L_3$  prostopadłe do warstw heksagonalnych mają kierunek przekątnych przestrzennych komórki elementarnej. Liczba koordynacyjna atomu Cu to 12 (4+4+4), a wielościan koordynacyjny to kubo-oktaedr regularny. Najsilniejsze oddziaływania międzyatomowe występują wzdłuż przekątnych ścian komórki (kierunek [110] i równoważne). Dlatego z wyznaczonej stałej sieci  $a_0 = 3.615 \text{ \AA}$  można wyliczyć długość wiązania metalicznego  $d_{\text{Cu-Cu}} = a_0 \sqrt{2} / 2$  oraz promień metaliczny Cu  $r_{\text{Cu}} = a_0 \sqrt{2} / 4$ . Strukturę typu Cu wykazują m.in. Ag, Au, Ne, Ar.

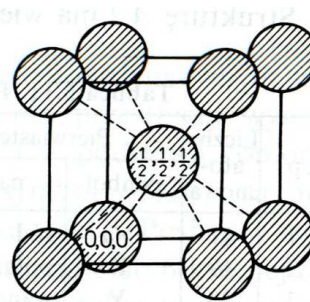
Definiuje się tzw. stopień zapełnienia przestrzeni jako iloraz objętości atomów w komórce elementarnej i objętości komórki. Wyliczenie (komórka F) daje wynik  $V_{\text{at}} / V_{\text{kom}} = \pi \sqrt{2} / 6 = 74\%$



Rys. 15.6.



Rys. 15.7.



Rys. 15.8

Kolejny typ struktury najgęstsze upakowania to struktura magnezu o układzie warstw ABAB (Rys. 15.7) i komórce heksagonalnej P. Liczba koordynacyjna dla każdego atomu to 12 (3+6+3), wielościan koordynacyjny to kubo-oktaedr heksagonalny. Najkrótsza odległość między atomami Mg wzdłuż krawędzi  $a_0$  komórki pozwala wyliczyć długość wiązania metalicznego  $d_{\text{Mg-Mg}} = a_0$  oraz promień  $r_{\text{Mg}} = a_0 / 2$ . Ponieważ jest to także struktura najgęstsze upakowania, procent zapełnienia przestrzeni jest identyczny jak dla Cu – 74%. Taki typ struktury wykazują m.in. H, He, Be, Co, Zn.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
 realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Struktura wolframu (**Rys. 15.8**) nie jest strukturą najgęstszej upakowania. Oddziaływania w strukturze są metaliczne. Każdy atom ma liczbę koordynacyjną 8, a rozkład atomów odpowiada komórce regularnej I. Dla znanej stałej  $a_0 = 3.165 \text{ \AA}$  można wyliczyć długość wiązania  $d_{W-W} = a_0 \sqrt{3}/2$  i  $r_W = a_0 \sqrt{3}/4$ . Obliczenia procentu wypełnienia przestrzeni (komórka I) dają  $V_{at} / V_{kom} = \pi \sqrt{3}/8 = 68\%$ . W strukturze typu W jest więcej miejsca na ewentualne wprowadzanie domieszek modyfikujących właściwości, niż w strukturach typu Cu czy Mg. Strukturę typu wolframu mają m.in. Na, K, Mo,  $\alpha$ -Cr,  $\alpha$ -Fe.

Porównajmy promienie metaliczne Cu i W wyliczone ze stałych sieci z literaturowymi wartościami promieni van der Waalsa. Dla Cu te wartości to 1.278 i 1.280  $\text{\AA}$ , dla W odpowiednie promienie to 1.370 i 1.410  $\text{\AA}$ . Obliczenie ilorazu tych wartości  $r_{Cu}/r_{vdW} = 0.998$  oraz  $r_W/r_{vdW} = 0.972$  wskazuje na istotną różnicę oddziaływań pomiędzy atomami w obu strukturach. Dla struktury miedzi skrócenie wiązania w stosunku do hipotetycznego słabego oddziaływania van der Waalsa jest bardzo małe, co wskazuje na niewielkie hamowanie ruchu gazu elektronowego w kryształach. Dla wolframu to skrócenie jest znaczne, co wskazuje na silniejsze hamowanie przepływu elektronów, a w konsekwencji większy opór elektryczny. Uważana analiza danych strukturalnych może wskazywać na przyczyny różnic właściwości fizycznych lub chemicznych. Jest to bardzo ważne narzędzie chemii, fizyki czy nauk o materiałach.

Kolejnymi strukturami pierwiastków są struktury diamentu (**Rys. 15.9-15.10**) i grafitu (**Rys. 15.11**). Strukturę diamentu można opisać jako dwie sieci regularne F przesunięte względem siebie o  $1/4$  przekątnej przestrzennej komórki elementarnej. Przy takiej strukturze rozkład atomów pierwszej podsieci jest taki jak w regularnej sieci F, zaś atomy drugiej podsieci wypełniają co drugą lukę tetraedryczną pierwszej podsieci. To powoduje, że liczba koordynacyjna każdego atomu węgla wynosi 4, a wielościanem koordynacyjnym jest tetraedr. Struktura jest homodesmiczna, z oddziaływaniami kowalencyjnymi. Stąd można określić hybrydyzację atomów węgla jako  $sp^3$ . Długość wiązania  $d_{C-C} = a_0 \sqrt{3}/4$  może być wzorcem długości nie zaburzonego pojedynczego wiązania C-C. Promień atomu węgla  $r_C = a_0 \sqrt{3}/8$  to promień kowalencyjny. Cała struktura ma symetrię regularnej sieci F. Zwraca uwagę sposób obliczenia warunku na wygaszenia systematyczne dla takiej złożonej struktury. Najprościej jest zdefiniować dwuatomowy czynnik rozpraszania jako sumę wkładów atomu o współrzędnych 000 i atomu po przesunięciu o  $1/4$  przekątnej przestrzennej, a następnie zastosowanie tego czynnika w warunku dla sieci F:

$$f_{C-C} = f_C \exp 2\pi i (h0+k0+l0) + f_C \exp 2\pi i (h1/4 + k1/4 + l1/4)$$

$$F_{hkl} = f_{C-C} [\exp 2\pi i (hx+ky+lz) + \exp 2\pi i (h(1/2+x)+k(1/2+y)+lz) + \exp 2\pi i (h(1/2+x)+ky+l(1/2+z)) + \exp 2\pi i (hx+k(1/2+y)+l(1/2+z))]$$

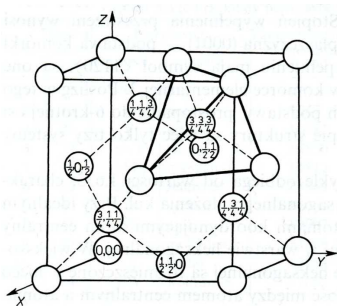
Można także wyliczyć procent wypełnienia przestrzeni. Wydaje się, że struktura diamentu jest zbudowana z dwóch struktur najgęstszej upakowania (regularne F). Liczba atomów w komórce  $Z=4+4$ . Jednak wyliczenie daje  $V_{at} / V_{kom} = \pi \sqrt{3}/16 = 34\%$ .

Struktura grafitu jest strukturą heterodesmiczną – z oddziaływaniami kowalencyjnymi w warstwach grafenowych oraz oddziaływaniami van der Waalsa pomiędzy warstwami. Każdy atom w warstwach ma liczbę koordynacyjną 3, co odpowiada hybrydyzacji  $sp^2$  i powoduje właściwości aromatyczne warstwy. Odległość C-C to około 1.42  $\text{\AA}$ . Odległość pomiędzy warstwami to około

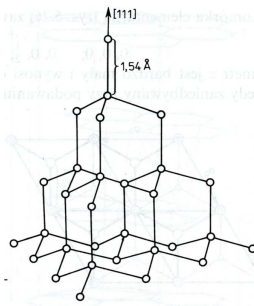


Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

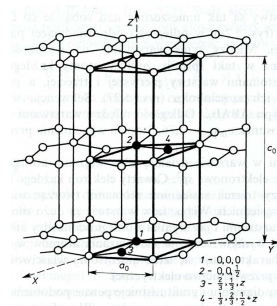
3.4 Å, co odpowiada sumie promieni van der Waals. Różnica oddziaływań wewnątrz i pomiędzy warstwami wpływa na właściwości fizyczne. Delokalizacja i transport elektronów wzdłuż warstw powoduje dobre przewodnictwo elektryczne i ciepłe. Takie przewodnictwo w kierunku prostopadłym do warstw jest znacznie mniejsze. Dlatego elementy grafitowe mogą stanowić przewodniki elektryczne (szczotki silników elektrycznych) ale też izolatory (elektryczne i ciepłe). Także niska energia przesunięcia jednej warstwy względem innych powoduje, że grafit znajduje zastosowanie jako smar stały lub w ołówkach. Omawiając strukturę grafitu można zwrócić uwagę na częste zjawisko polimorficzności. Polimorfizm oznacza występowanie danej substancji w formach krystalicznych o różnej budowie wewnętrznej a więc różnej komórce elementarnej i symetrii. Grafit o symetrii heksagonalnej ma identyczną orientację warstw 1, 3, 5 itd (układ AB). Przy układzie warstw ABC grafit ma romboedryczną komórkę trygonalną.



Rys. 15.9



Rys. 15.10



Rys. 15.11

Przejdźmy do związków chemicznych. Jeden z podstawowych typów struktur to typ chlorku sodu. Struktura NaCl jest strukturą homodesmiczną typu AB z wiązaniami jonowymi (Rys. 15.12). zbudowana z dwóch podsieci regularnych F, każda tworzona przez jednoimienne jony. Jedna sieć jest przesunięta względem drugiej o 1/2 krawędzi komórki elementarnej. Struktura ma symetrię regularną F, i można ją traktować jako strukturę regularną F zbudowaną z jonów chlorkowych, której luki oktaedryczne są obsadzone jonami sodowymi. Liczba koordynacyjna dla jonów Na<sup>+</sup> i Cl<sup>-</sup> wynosi 6, a wielościan koordynacyjny to ośmiościan. Można wyliczyć promienie obu składników. Suma 4 promieni jonowych Cl<sup>-</sup> równa jest przekątnej ściany komórki, a suma promieni Na<sup>+</sup> i Cl<sup>-</sup> równa jest a<sub>0</sub>/2. Z układu tych dwóch równań można wyliczyć oba promienie jonowe r<sub>Cl</sub> = a<sub>0</sub>√2/4 oraz r<sub>Na</sub> = a<sub>0</sub>/2 - r<sub>Cl</sub> = a<sub>0</sub>/2 (1 - √2/2). Dla struktury można też wyliczyć geometryczny warunek na stabilność struktury typu NaCl jako iloraz wartości promieni jonów:

$$r_k / r_a = a_0/2 [(1 - \sqrt{2}/2)] / [\sqrt{2}/2] = \sqrt{2} - 1 = 0.41$$

W typie NaCl krystalizują : KCl, CaO, AgCl, LiF, FeO, MgO

Do obliczenia warunku na wygaszenia systematyczne można zdefiniować dwuatomowy czynnik rozpraszania, a potem zastosować do wygaszeń dla sieci F:

$$f_{NaCl} = f_{Cl} \exp 2\pi i(h_0+k_0+l_0) + f_{Na} \exp 2\pi i(h/2 +k_0 +l_0) = f_{Cl} + f_{Na} \exp \pi i h$$

Mając wyliczone wartości promieni składników sieci można także wyliczyć procent wypełnienia jako V<sub>Na</sub> + V<sub>Cl</sub> / V<sub>kom</sub>, pamiętając, że w komórce występują po 4 jony każdego rodzaju.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

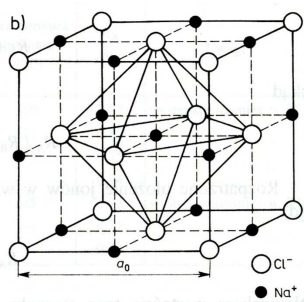
Kolejny typ struktury to typ chlorku cezu (**Rys. 15.13**). Struktura ma symetrię regularną P, i można ją opisać jako podsieć regularną P zbudowaną z anionów i podsieć regularną P z kationów przesuniętą o połowę przekątnej przestrzennej. Dla każdego składnika sieci liczba koordynacyjna wynosi 8, a wielościan koordynacyjny to sześcian. Struktura jest homodesmiczna z oddziaływaniami jonowymi. Można wyliczyć długość wiązania  $d_{Cs-Cl} = r_{Cl} + r_{Cs} = a_0 \sqrt{3} / 2$  oraz promienie jonów:

$$r_{Cl} = a_0/2 \text{ oraz } r_{Cs} = a_0 \sqrt{3} / 2 - r_{Cl} = a_0/2 (\sqrt{3} - 1)$$

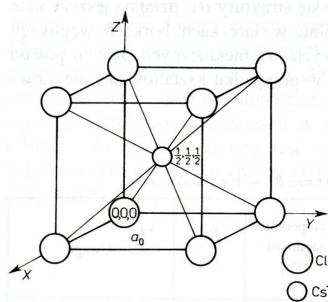
Geometryczny warunek na stabilność struktury typu CsCl jako iloraz wartości promieni jonów:

$$r_k / r_a = [a_0/2 (\sqrt{3} - 1)] / [a_0/2] = \sqrt{3} - 1 = 0.73$$

W typie CsCl krystalizują :  $NH_4Cl$ , CsBr, TlCl, LiAg, LiGa, CuZn

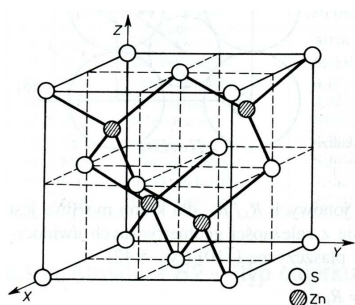


**Rys. 15.12**

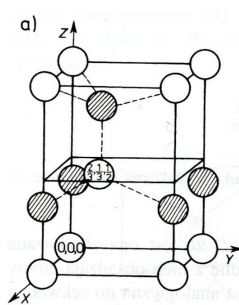


**Rys. 15.13.**

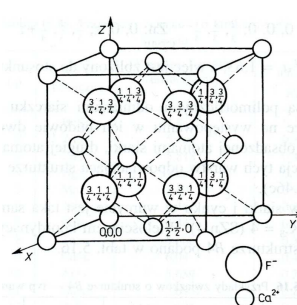
Kolejny typ struktury to typ sfalerytu – regularnej odmiany ZnS (**Rys. 15.14**) oraz wurcytu – odmiany heksagonalnej (**Rys. 15.15**). Dla ZnS obserwujemy wspomniane już zjawisko polimorfizmu.



**Rys. 15.14**



**Rys. 15.15.**



**Rys. 15.16.**

Obie struktury są homodesmiczne. Struktura sfalerytu jest dwuskładnikowym odpowiednikiem struktury diamentu o symetrii regularnej F. W tetraedrycznych lukach podsieci regularnej F budowanej przez jony  $S^{2-}$  znajdują się kationy  $Zn^{2+}$ . Dla obu rodzajów jonów liczba koordynacyjna wynosi 4 a wielościan koordynacyjny to tetraedr. Można obliczyć długość wiązania  $d_{Zn-S} = a_0 \sqrt{3} / 4$ , oraz promienie składników:

$$r_S = a_0 \sqrt{2} / 4 \text{ i } r_{Zn} = a_0 \sqrt{3} / 4 - r_S = a_0/4 (\sqrt{3} - \sqrt{2})$$

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

Stad geometryczny warunek na stabilność struktury typu sfalerytu to :

$$r_k / r_a = [a_0 \sqrt{3} / 4] / [a_0 \sqrt{2} / 4] = (\sqrt{3} - \sqrt{2}) / \sqrt{2} = 0.225$$

Struktura wurcytu może być traktowana jako odpowiednik struktury magnezu. Tworzą ją dwie sieci P przesunięte o  $u = 1/8 c_0$  (podsięci Mg). Heksagonalne warstwy są tworzone przez Zn lub S. Otoczenie oraz liczba koordynacyjna dla obu jonów jest taka sama jak w strukturze sfalerytu. Oddziaływanie Zn-S występuje wzdłuż osi krystalograficznej Z. Oddziaływanie S-S wzdłuż krawędzi  $a_0$  komórki elementarnej.

Omówimy jeszcze jedną strukturę typu  $AB_2$  –strukturę typu fluorytu  $CaF_2$  (**Rys. 15.16**), gdyż dodaje ona kilka dodatkowych aspektów do analizy struktury. Najpierw sposób na identyfikację składników struktury. Jeden składnik tworzy podsić regularną F, więc komórka elementarna zawiera 4 jony tego typu. Drugi składnik struktury obsadza wszystkie luki tetraedryczne pierwszej podsięci, czyli komórka zawiera 8 jonów tego typu. Stechiometria fluorytu wskazuje jednoznacznie na to, że pierwszą podsić budują jony  $Ca^{2+}$ , a drugą jony  $F^-$ . Otoczenie każdego z jonów jest inne. Dla kationów  $Ca^{2+}$  liczba koordynacyjna wynosi 8 a wielościan koordynacyjny to sześcian. Dla anionów liczba koordynacyjna wynosi 4 a wielościan koordynacyjny jest tetraedrem. Można wyliczyć długość wiązania  $d_{Ca-F} = r_{Ca} + r_F = a_0 \sqrt{3} / 4$  oraz promienie jonów:

$$r_F = a_0 \sqrt{2} / 4 \quad r_{Ca} = a_0 \sqrt{3} / 4 - r_F = a_0 / 4 (\sqrt{3} - \sqrt{2})$$

Zwróćmy uwagę na jeszcze jeden wniosek wynikający z porównania struktur. Porównanie geometrycznego warunku na stabilność struktur z liczbą koordynacyjną wskazuje, że im większa różnica promieni składników, tym niższa liczba koordynacyjna i inny wielościan koordynacyjny (**Rys. 15.17**). To pozwala do pewnego stopnia przewidywać rozkład materii w prostych strukturach.

Liczba koordynacyjna	Schemat układu atomów	Figura koordynacyjna	Liczba koordynacyjna	Schemat układu atomów	Figura koordynacyjna
2		odcinek	6		ośmiościan
3		trójkąt	8		sześcian kuboktaedr
4		czworoscian	12		heksagonalny kuboktaedr
4		kwadrat	12		regularny

Prowadzona powyżej analiza wybranych typów struktur pokazuje tylko niektóre wnioski wyciągane z danych strukturalnych. W praktyce dla każdej badanej struktury trzeba określić najważniejsze parametry geometryczne i dyskutować je w kontekście właściwości chemicznych lub fizycznych. Autor wyraża nadzieję, że kurs krystalochemii przygotował słuchaczy do takiej pracy.

Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych”  
realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

#### Literatura:

1. Z. Bojarski, M. Gigla, K. Stróż i M. Surowiec, *Krystalografia. Podręcznik wspomagany komputerowo*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2001.
2. Z. Kosturkiewicz, *Metody krystalografii*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2004.
3. Z. Trzaska-Durski i H. Trzaska-Durska, *Podstawy krystalografii*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2003.
4. Z. Trzaska-Durski i H. Trzaska-Durska, *Podstawy krystalografii strukturalnej i rentgenowskiej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1994.
5. *International Tables for X-ray Crystallography, Vol. I-IV*
6. J. Chojnacki, *Elementy krystalografii fizycznej i chemicznej*, PWN
7. M. van Mershe, J. Fenan-Dupont, *Krystalografia i chemia strukturalna*, PWN
8. J.-J. Rousseau *Basic Crystallography*, Willey & Sons, 1999
9. D. Schwarzenbach, *Crystallography*, Willey & Sons, 1996