Uniwersytet Śląski – Instytut Chemii – Zakład Krystalografii

Laboratorium z Krystalografii

Elementy symetrii makroskopowej w ujęciu macierzowym.

2 godz.

Cel ćwiczenia**:** tworzenie macierzy symetrii elementów symetrii makroskopowej oraz wyznaczenie punktów symetrycznie równoważnych w oparciu o rachunek macierzowy.

Wstęp teoretyczny.

Działanie elementów symetrii makroskopowej (środka symetrii, płaszczyzny symetrii, osi symetrii i inwersyjnych osi symetrii) można przedstawić za pomocą rachunku macierzowego.
Aby utworzyć macierz reprezentującą pewien element symetrii zwaną macierzą symetrii S, wystarczy ustalić, jakie współrzędne uzyskają wektory bazowe w wyniku działania tego elementu, a następnie wstawić je kolejno jako kolumny macierzy symetrii**.** Kolumny macierzy symetrii odpowiadają współrzędnym wektorów bazowych [100], [010] i [001] po transformacji (po działaniu danego elementu symetrii).
Punkt o współrzędnych x, y, z zostaje przekształcony na punkt o współrzędnych x', y', z' działaniem pewnego elementu symetrii. Nowe współrzędne są związane ze współrzędnymi wyjściowymi poprzez transformację liniową:

Macierz symetrii S

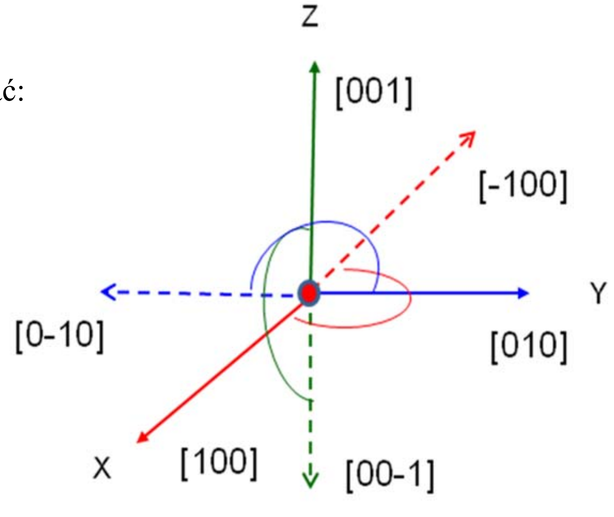
$$\longrightarrow \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix}$$

Rachunek macierzowy jest wykorzystywany do wyznaczania położeń punktów symetrycznie równoważnych. Zbiór punktów uzyskanych w wyniku działania operacji symetrii występujących w komórce elementarnej nazywamy **punktami (pozycjami) symetrycznie równoważnymi.** Położenia wszystkich punktów symetrycznie równoważnych otrzymuje się działając macierzą przekształcenia na punkt *x, y, z* i kolejne punkty równoważne tak długo, aż wróci się do punktu wyjścia.

- **Środek symetrii**

Macierz symetrii dla środka symetrii ma postać:

$$I\ nv = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$



Przekształcenie względem środka symetrii zmienia znaki wszystkich trzech współrzędnych.

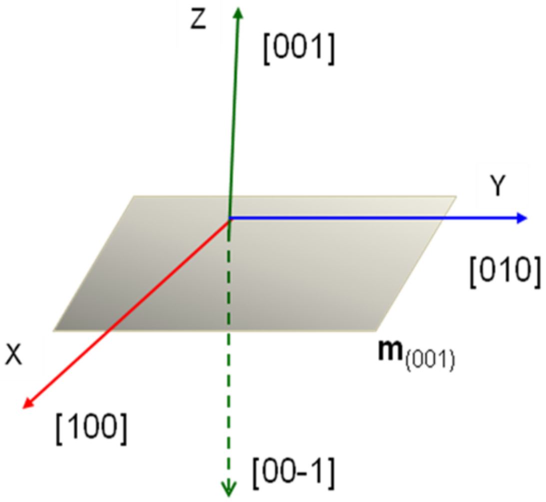
$$\mathrm{I\ nv} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{bmatrix}$$

Mnożąc przez tę macierz współrzędne dowolnego punktu o współrzędnych x, y, z, uzyskamy współrzędne tego punktu $\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$ po jego przekształceniu względem środka symetrii

- ***Płaszczyzna symetrii***

Macierze płaszczyzn symetrii są oznaczane literą **M** oraz wskaźnikami płaszczyzny równoległej do danej płaszczyzny symetrii.

$M_{(001)}$: $$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ -z \end{bmatrix}$$



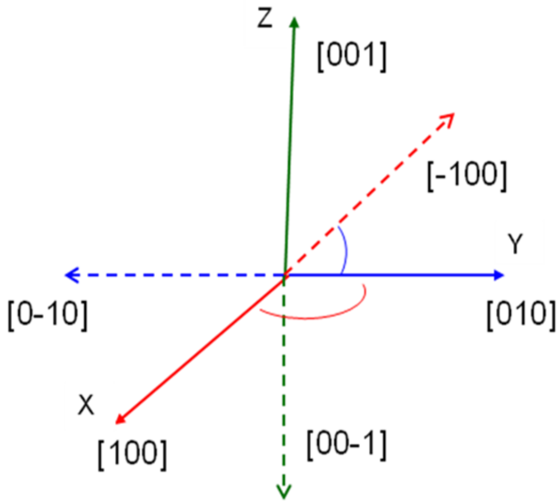
Tablica 1. Macierzowe reprezentacje różnie położonych płaszczyzn symetrii

Płaszczyzna symetrii	Macierz symetrii	Płaszczyzna symetrii	Macierz symetrii
$m_{(100)}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$m_{(110)}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$
$m_{(010)}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$m_{(101)}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$

- ***Osie symetrii***

Macierz symetrii charakterystyczną dla każdej osi nazywa się **generatorem osi symetrii.** Dla każdej n-krotnej osi symetrii generatorem jest macierz obrotu wokół tej osi o kąt powtarzalności 360°/n. Generator osi symetrii oznaczony jest symbolem krotności osi wraz z kierunkiem równoległym do danej osi. Np. generator dla osi 4 (macierz symetrii) wzdłuż kierunku [001] ma postać:

$$\mathbf{4_{[001]}}: \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$



Przykład: Korzystając z rachunku macierzowego podać współrzędne punktów symetrycznie równoważnych generowanych działaniem osi 4 równoległej do kierunku [001].

$$\mathbf{4_{[001]}}: \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -y \\ x \\ z \end{bmatrix}$$

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

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

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

$\mathbf{4_{[001]}}$: **x, y, z $\rightarrow$ $\bar{y}$, x, z $\rightarrow$ $\bar{x}$, $\bar{y}$, z $\rightarrow$ y, $\bar{x}$, z**

Macierze symetrii (generatory) dla osi symetrii w układzie heksagonalnym i trygonalnym określamy z rysunku przedstawiającego kierunki w układzie heksagonalnym, biorąc pod uwagę trójwskaźnikowe symbole kierunków.

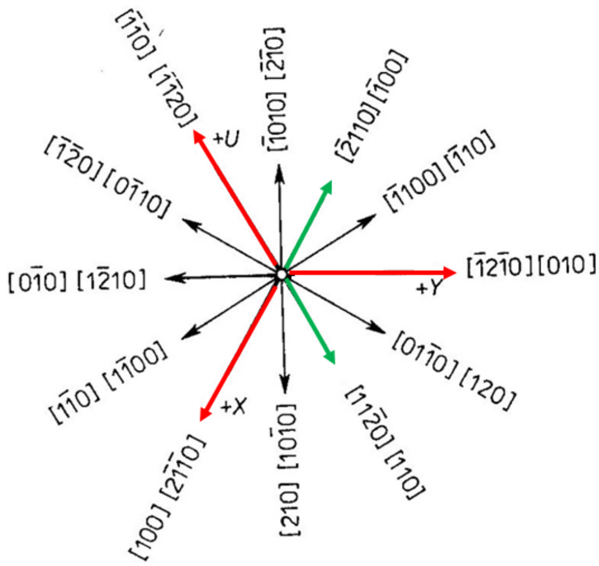
Przykład: Korzystając z rachunku macierzowego podać współrzędne punktów symetrycznie równoważnych generowanych działaniem osi 3 równoległej do kierunku [001].

$\mathbf{3_{[001]}}$:

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

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

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



Kierunki w układzie heksagonalnym

$\mathbf{3_{[001]}}$: x,y,z → $\bar{\mathbf{y}}$, x-y, z → y-x, $\bar{\mathbf{x}}$, z

- ***Osie inwersyjne***

Osie inwersyjne są sprzężeniem przekształcenia względem osi symetrii z przekształceniem względem środka symetrii. W rachunku macierzowym macierz symetrii osi inwersyjnych odpowiada iloczynowi macierzy reprezentującej inwersję oraz macierzy reprezentującej obrót.

Przykład:

Jeżeli przez macierz inwersji pomnożymy generator 2-krotnej osi symetrii w kierunku [100]:

$$\mathbf{Inv \times 2_{[100]} = M_{(100)}}$$

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Otrzymamy macierz symetrii reprezentującą działanie płaszczyzny m prostopadłej do osi X [100].

Wykonanie ćwiczenia:

Zadanie 1
Utworzyć macierze symetrii reprezentacyjne dla następujących elementów symetrii makroskopowej:
a) płaszczyzny m prostopadłej do kierunku [100]
b) osi 2 równoległej do kierunku [010]
c) osi 6 równoległej do kierunku [001]
d) osi 3 inwersyjnej równoległej do kierunku [001]

Zadanie 2
Korzystając z rachunku macierzowego podaj współrzędne punktów symetrycznie równoważnych generowanych przez:
a) oś 2 równoległą do kierunku [100]
b) oś 6 równoległą do kierunku [001]
c) oś 6 inwersyjną równoległą do kierunku [001]
d) płaszczyznę symetrii prostopadłą do kierunku [010]

Zadanie 3
Przedstaw geometryczny i analityczny opis działania:
a) osi czterokrotnej $4_{[001]}$ na wektor [100]
b) osi trójkrotnej $3_{[001]}$ na wektor [100]

Literatura

1. Z. Trzaska-Durski, H. Trzaska-Durska, "Podstawy krystalografii strukturalnej irentgenowskiej", PWN Warszawa 1994.
2. Z. Trzaska-Durski i H. Trzaska-Durska „Podstawy krystalografii", Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2003
3. Z. Bojarski, M. Gigla, K. Stróż, M. Surowiec, „Materiały do nauki krystalografii – podręcznik wspomagany komputerowo" PWN Warszawa 1996.
4. Z. Kosturkiewicz, „Metody krystalografii", Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2004
5. Z. Bojarski, H. Habla i M. Surowiec, „Materiały do nauki krystalografii", PWN, Warszawa 1986.
6. M. Van Meerssche i J. Feneau-Dupont, „Krystalografia i chemia strukturalna", PWN, Warszawa 1984.