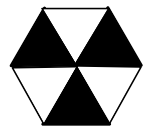
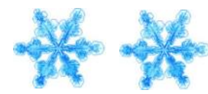
Wykład drugi - symetria

Krystalografia

Symetria – intuicja i matematyka

- Symetria (gr. συμμετρια – podobna miara)
  - dla figury lub bryły - istnienie nietrywialnego przekształcenia, które odwzorowuje obiekt w samego siebie
    - zmianie mogą ulegać współrzędne przestrzenne, czas, kolor itp.
    - składanie operacji symetrii można sprowadzić do mnożenia macierzy opisujących te operacje

Symetria

- Bryła przed dokonaniem operacji symetrii i po niej musi być nieodróżnialna.
- Operacje symetrii muszą zachowywać odległości między punktami – są to operacje izometryczne
- Zachowanie odległości nakłada więzy na przekształcenia:
  - $d^2 = x^Tx = y^Ty = (Ax)^T(Ax) = x^TA^TAx$
  - $A^TA = I$ czyli $A^T = A^{-1}$ oraz
  - $\det(A^TA) = \det(A)\cdot\det(A) = 1$: **det(A) = 1** lub **det(A) = –1**
  - macierze takich przekształceń nazywamy ortogonalnymi
- Macierze o wyznaczniku det(A) = –1 przekształcają układ współrzędnych prawoskrętny na lewoskrętny. Powodują zmianę chiralności obiektu.
  - Najczęściej symetrie w krystalografii opisane są za pomocą macierzy zawierających tylko liczby całkowite **0, 1** i **–1**. Jest to możliwe dzięki odpowiedniemu wyborowi wektorów bazowych.

Sposób opisu symetrii figur lub brył skończonych

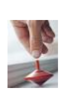
- **Operacje symetrii** - przekształcenia izometryczne - zachowujące odległości punktów.
  Tylko obroty i obroty inwersyjne. Można je opisać za pomocą macierzy.
- **Elementy symetrii** to obiekty geometryczne definiujące operacje symetrii – oś, płaszczyzna itp.
  - Są to podprzestrzenie niezmiennicze dla danej operacji: odbicie w punkcie: punkt 0D, obrót: oś, linia 1D, płaszczyzna symetrii: 2D
  - jeden element symetrii może opisywać kilka operacji symetrii, np. oś 4: obroty o 90, 180, 270 i 360°.

Osie obrotu

Oś ***n***-krotna opisuje obrót figury o kąt $\frac{360^\circ}{n}$ oraz dowolną krotność takiego obrotu.

W krystalografii występują tylko następujące osie:

- jednokrotna **1** - obrót o 360° (identyczność)
- dwukrotna **2** - obrót o 180°
- trójkrotna **3** - obrót o 120°
- czterokrotna **4** - obrót o 90°
- sześciokrotna **6** - obrót o 60°



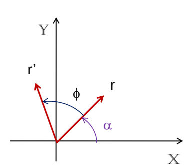
Macierz obrotu, wyprowadzenie

Ogólnie obrót dookoła osi Z w kierunku odwrotnym do wskazówek zegara o kąt ϕ opisuje przekształcenie:

x' = rcos(α+ϕ) = rcosαcosϕ – rsinαsinϕ = xcosϕ – ysinϕ

y' = rsin(α+ϕ) = rcosαsinϕ + rsinαcosϕ = xsinϕ + ycosϕ

z' = z



$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\phi & -\sin\phi & 0 \\ \sin\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

Macierz obrotu

Macierz obrotu ma następujące właściwości:

det(**A**) = 1,

tr(**A**) = Σa_{ii} = 1 + 2cosα,

$$\begin{bmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Przykłady macierzy reprezentujących obroty

$$1\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad 2\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad 3\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad 4\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

|| Z || [1,1,1] || Z

Oś dwukrotna, 2

Przekształcenie – obrót,
element symetrii – oś (ang. axis)

oś obrotu || do osi Y: (x, y, z)→(–x, y, –z)

det (A) = 1,
tr(A) = –1

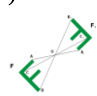
$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ y \\ -z \end{bmatrix}$$

przekształcenie nie zmienia chiralności obiektu

Środek symetrii (inwersja)

Przekształcenie (x, y, z) → (–x, –y, –z)

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



przekształcenie zmienia chiralność obiektu, macierz jednostkowa razy –1 (mnożenie zawsze przemienne),

det(**A**) = –1, tr(**A**) = –3

Osie inwersyjne

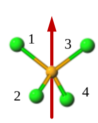
Oś inwersyjna to złożenie obrotu i inwersji.

Oznacza się ją poprzez umieszczenie kreski nad symbolem osi, tzn. $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$

Oś dwukrotna inwersyjna jest identyczna z płaszczyzną symetrii do niej prostopadłą

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

Macierz obrotu inwersyjnego



Ogólnie obrót inwersyjny opisuje macierz złożenia obrotu **R** z inwersją **I**:

$$\begin{bmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\cos\alpha & \sin\alpha & 0 \\ -\sin\alpha & -\cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

det(**A**) = –1, tr(**A**) = –1–2cosα,

W ramach obrotów inwersyjnych mamy: symetrię środkową $\bar{1}$, odbicie w płaszczyźnie $\bar{2}$ i osie $\bar{3}$, $\bar{4}$ i $\bar{6}$. Obiekty z operacjami $\bar{2}$, $\bar{4}$ i $\bar{6}$ nie mają ani środka symetrii, ani odpowiedniej osi!

Odbicie w płaszczyźnie

Element symetrii – płaszczyzna symetrii

symbol ***m*** - mirror (symmetry plane)

płaszczyzna ⊥ do osi Y: (x, y, z) → (x, –y, z)

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

wyznacznik det (A) = –1, tr(A) = 1 (formalnie oś $\bar{2}$)

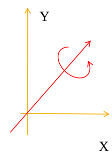
przekształcenie zmienia chiralność obiektu

Inna orientacja w przestrzeni

Zmiana orientacji osi 2 w przestrzeni zmienia macierz symetrii, ale nie zmienia ani wyznacznika, ani śladu:

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

oś ||Y, oś ||Z, oś || (X+Y)



Niezmienniki symetrii

Niezależnie od obrania wektorów bazowych o tej samej orientacji zachowane są **wyznacznik** i **ślad** macierzy. Może to służyć do rozpoznawania operacji symetrii.

Dla obrotów:

$\det(\mathbf{A}) = +1$, $\mathrm{tr}(\mathbf{A}) = 1 + 2\cos\alpha$

Dla obrotów inwersyjnych:

$\det(\mathbf{A}) = -1$, $\mathrm{tr}(\mathbf{A}) = -1 - 2\cos\alpha$

Kąt	0	60	90	120	180
Oś	1	6	4	3	2
Ślad	3	2	1	0	-1
Oś	$\bar{1}$	$\bar{6}$	$\bar{4}$	$\bar{3}$	$\bar{2}$
Ślad	-3	-2	-1	0	1

Dlaczego ślad się nie zmienia?

- Ślad macierzy zdefiniowany jest jako $\mathrm{tr}(\mathbf{A}) = \Sigma_i a_{ii}$. Ważną własnością śladu jest $\mathrm{tr}(\mathbf{AB}) = \mathrm{tr}(\mathbf{BA})$. Jeżeli przekształcimy wektory bazowe np. X=SX′ oraz Y=SY′, to z równania Y=AX otrzymamy SY′=ASX′ czyli $Y' = S^{-1}ASX'$. W nowych współrzędnych $A' = S^{-1}AS$, $\mathrm{tr}(S^{-1}AS) = \mathrm{tr}(SS^{-1}A) = \mathrm{tr}(A)$

Inwersja jako złożenie

Środek symetrii występuje zawsze, jeżeli występuje oś **2** i ⊥ do niej płaszczyzna ***m***

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

oraz gdy występuje nieparzysta oś inwersyjna, np.

$$\bar{3}, \quad \bar{3} \cdot \bar{3} \cdot \bar{3} = \bar{1}$$

(mnożenie przez macierz inwersji jest przemienne $3 \cdot \bar{1} = \bar{1} \cdot 3$)

Inwersja jako złożenie

Środek symetrii występuje również, jeżeli występują trzy wzajemnie ⊥ płaszczyzny symetrii, ***mmm***

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

⊥X ⊥Y ⊥Z i

Przykłady

- Znajdź elementy symetrii w literach: C I K M O P U V X Y Z S
- Rozpoznaj symetrię zadaną kodem: –y,x,z; z,y,x; –y,–z,–x
- Znajdź elementy symetrii w bryłach definiujących układy krystalograficzne
- Przeanalizuj symetrię cząsteczek CH_2Cl_2, $CHCl_3$, C_6H_6, C_6H_{12} – łódkowa, C_6H_{12} – krzesłowa

Symetria makroskopowa kryształów

Struktura obiektów skończonych, w których występuje punkt stały, wspólny dla wszystkich operacji symetrii, opisywana jest poprzez:

- Operacje symetrii
- **Grupy punktowe symetrii**

Definicja grupy

Grupę stanowi zbiór elementów oraz działanie · (iloczyn), spełniające następujące warunki:

- iloczyn dowolnych dwu elementów grupy też jest elementem grupy, **a·b** ∈ G
- działanie jest łączne, (**a·b**)·**c** = **a**·(**b**·**c**)
- istnieje „jedynka” **e**, tzn. ∀**a** **a·e** = **e·a** = **a**
- dla każdego elementu **a** istnieje element odwrotny $\mathbf{a}^{-1}$ ∈G, taki że $\mathbf{a}\cdot\mathbf{a}^{-1} = \mathbf{e}$

W krystalografii rolę **e** spełnia oś **1**

Przykłady grup abstrakcyjnych

- Zbiór liczb całkowitych i dodawanie
- Zbiór liczb wymiernych bez zera i mnożenie
- Zbiór macierzy odwracalnych stopnia *n* i ich mnożenie
- **Zbiór operacji symetrii i ich złożenie**
- Inne: zbiory elementów mogą być nieskończone lub skończone
  - Zbiór (0, 1, 2) i dodawanie modulo 3
  - Zbiór liczb (–1 i 1) i mnożenie

Przykład grupy symetrii

Grupa: 2/m; Elementy: 2, *m*, 1, $\bar{1}$

Tabela mnożenia grupy:

	1	$\bar{1}$	2	m
1	1	$\bar{1}$	2	m
$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	m	2
2	2	m	1	$\bar{1}$
m	m	2	$\bar{1}$	1

Symbolika grup symetrii

Kierunki symetrii w symbolach międzynarodowych

układ	poz. 1	poz. 2	poz. 3	przykład
jednoskośny	[010]			2/*m*
rombowy	[100]	[010]	[001]	*mm*2
tetragonalny	[001]	[010] lub [001]	[110] lub $[1\bar{1}0]$	4*mm*
heksagonalny	[001]	[100] lub [010] lub $[\bar{1}\bar{1}0]$	$[1\bar{1}0]$ lub [120] lub $[\bar{2}\bar{1}0]$	6/*mmm*
regularny	[100] lub [010] lub [001]	[111] lub $[1\bar{1}\bar{1}]$ lub $[\bar{1}1\bar{1}]$ lub $[\bar{1}\bar{1}1]$	[110] lub $[1\bar{1}0]$ lub …	$m\bar{3}m$

Przykłady i zadania

- Zakwalifikuj grupy punktowe do układów krystalograficznych na podstawie symbolu: *m*, *mm*2, 222, 4*mm*, $\bar{3}m$, 432
- W której grupie występuje środek symetrii: $\bar{4}$, $\bar{6}$, 4/*m*, *mm*2, 222, $\bar{3}m$, $m\bar{3}$, 6, $\bar{3}$
- Przeanalizuj symetrię cząsteczek CH_2Cl_2, $CHCl_3$, C_6H_6, C_6H_{12} – łódkowa, C_6H_{12} – krzesłowa

Podsumowanie

- Symetrię obiektów skończonych można opisywać posługując się elementami symetrii: osie obrotu, płaszczyzny symetrii, środek symetrii oraz osie inwersyjne.
- Niektóre elementy symetrii wynikają z obecności innych elementów
- Poprzez podanie grupy symetrii mamy pełną informację o wszystkich operacjach symetrii możliwych do zastosowania na obiekcie