Grupy przestrzenne i ich symbolika

Krystalografia

Wstęp

- Po co mi (chemikowi) znajomość symboli grup przestrzennych?
- Informacje zawarte w symbolu
  - układ krystalograficzny
  - obecność operacji symetrii punktowej (spektroskopia)
  - możliwość występowania właściwości fizycznych (chiralność, piezoelektryczność, piroelektryczność, optyka nieliniowa)
- Przykłady:
  - $Fm\bar{3}m$,: układ regularny, obecność środka symetrii, płaszczyzn symetrii w kierunku głównych osi i przekątnej
  - *Pmna* : układ rombowy, obecność środka symetrii, obecność płaszczyzn zwykłych i ślizgowych oraz osi 2 i 2_1

Analiza symetrii grup przestrzennych na podstawie ich symbolu

- Przewidywanie występowania elementów symetrii, również nie podanych w skróconym symbolu grupy (osie i środek symetrii)
- Stosowanie programu *Mercury*
- Umiejętność czytania rysunków symetrii zawartych w *International Tables*

Symbole grup punktowych występujących w obrębie danych układów krystalograficznych

trójskośny	jednoskośny	rombowy	tetragonalny	heksagonalny	regularny
1	$2/m$	mmm	$4/mmm$	$6/mmm$	$m\bar{3}m$
$\bar{1}$	m	$mm2$	$4mm$	$6mm$	$\bar{4}3m$
	2	222	422	622	432
			$4/m$	$6/m$	$m\bar{3}$
			4	6	23
			$\bar{4}2m$	$\bar{6}m2$	
			$\bar{4}$	$\bar{6}$	
				$\bar{3}m$	
				$3m$	
				32	
				$\bar{3}$	
				3	

W grupach **przestrzennych** występują osie obrotu zwykłe i śrubowe oraz płaszczyzny symetrii zwykłe i ślizgowe. Dodatkowo w symbolu grupy przestrzennej dochodzi z przodu oznaczenie typu sieci Bravais'go

Grupy przestrzenne

Schoenflies i Fiedorow XIX wiek – kombinacja translacji z 32 grupami punktowymi daje 230 grup przestrzennych.

Opisuje je symbol **Hermanna- Mauguin'a** – składa się z typu sieci Bravais'go i notacji grupy symetrii komórki, *np.* $P2_1/m$, $Fm\bar{3}m$, $C2/c$, *Pmna*, *Imm*2

Jak rozpoznać układ krystalograficzny?

- Trójskośny – grupy: 1 lub $\bar{1}$
- Jednoskośny – grupy o jednym symbolu, grupy: $2/m$, 2, m (= $\bar{2}$)
- Rombowy – grupy 222 lub *mmm* lub *mm*2
- Tetragonalny – symbol osi 4 lub $\bar{4}$ na początku
- Heksagonalny (trygonalny) – symbol osi 6,$\bar{6}$ (3 lub $\bar{3}$) na pierwszej pozycji
- Regularny – symbol osi 3 lub $\bar{3}$ na **drugiej** pozycji

Symbole grup przestrzennych

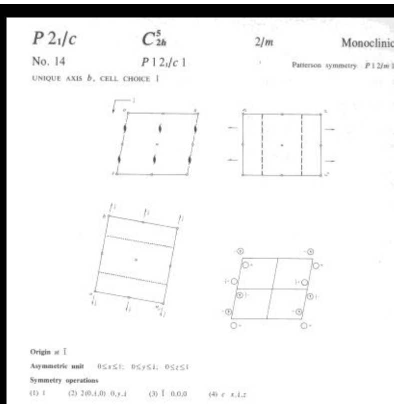
Przykłady przejścia od grup punktowych do grup przestrzennych:

- grupa punktowa: *m*
  - grupy przestrzenne: *Pm, Pc, Cm, Cc*
- grupa punktowa: 2/*m*
  - grupy przestrzenne: $P2/m$, $P2_1/m$, $C2/m$, $P2/c$, $P2_1/c$, $C2/c$
- grupa punktowa: 222
  - $P222$, $P222_1$, $C222$, $F222$, $I222$ itd.

Opis grup przestrzennych na stronach „International Tables"

- Prezentacja graficzna symetrii
- Położenie początku układu współrzędnych oraz wielkość części niezależnej
- Symetria rzutów grup wzdłuż określonych osi (*ang. special projections*)
- Opis pozycji ogólnych i szczególnych
  - notacja Wyckoffa - a, b, c …
  - liczbę i współrzędne pozycji równoważnych

Przykład strony z *International Tables*


$P\,2_1/c$ C_{2h}^5 2/*m* Monoclinic

No. 14 $P\,1\,2_1/c\,1$ Patterson symmetry $P\,1\,2/m\,1$

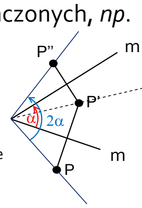
UNIQUE AXIS *b*, CELL CHOICE 1

Przykład strony z *International Tables*


CONTINUED No. 14 $P\,2_1/c$

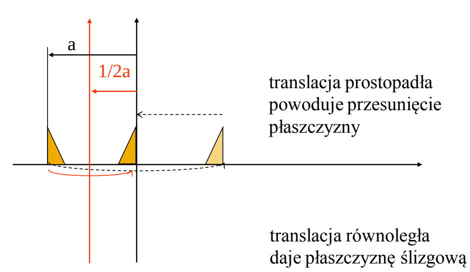
Złożenie odbicia w płaszczyźnie i translacji

- Złożenia symetrii figur skończonych
  - *mm* generuje oś 2
  - *mmm* generuje $\bar{1}$
- Złożenia symetrii figur nieskończonych, *np*.
  - *mc* generuje oś 2_1
  - *ma* generuje oś 2
  - *cc* generuje oś 2

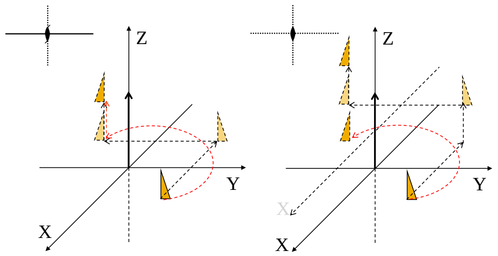


Odbicie przez dwie płaszczyzny ustawione pod kątem α daje obrót o kąt 2α

Złożenie odbicia *m* i ⊥ translacji



Złożenie płaszczyzn *mc* i *cc*

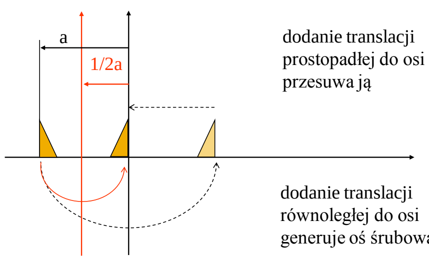


$mc = 2_1$ $\quad$ $cc = 2$

Wnioski

- Dowolne dwie (zwykłe czy ślizgowe) płaszczyzny przecinające się pod kątem prostym generują dwukrotną oś obrotu
- Nieparzysta liczba translacji wzdłuż osi powoduje powstanie osi śrubowej
- Parzysta liczba translacji wzdłuż osi generuje zwykłą oś obrotu

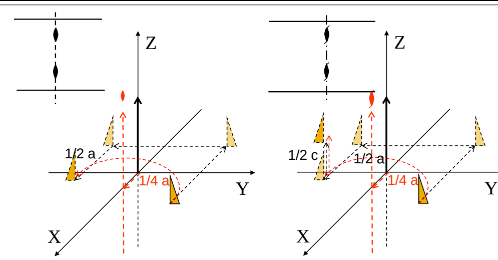
Złożenie obrotu 2 i ⊥ translacji



dodanie translacji prostopadłej do osi przesuwa ją

dodanie translacji równoległej do osi generuje oś śrubową

Złożenie płaszczyzn *ma* i *mn*



$ma = 2$ $\quad$ $mn = 2_1$

Oś **2** przesunięta o 1/4 ***a*** $\quad$ Oś $\mathbf{2_1}$ przesunięta o 1/4 ***a***

Generowanie osi przy przecięciu prostopadłych płaszczyzn

- Dwie prostopadłe płaszczyzny dają oś dwukrotną równoległą do linii ich przecięcia
- występowanie nieparzystej liczby translacji w kierunku osi powoduje powstanie osi śrubowej
- nieparzysta liczba translacji w innym kierunku, niezgodnym z osią, przesuwa równolegle oś o 1/4 okresu identyczności w tym kierunku

Zadanie

- Narysować osie symetrii || do osi ***Z*** generowane przez przecięcie płaszczyzn ⊥ do osi ***X*** i ***Y***, podaj symbol grupy w klasie *mm*2 oraz wartość przesunięcia osi
  - *mm, cm, cc, ba, bc, nn, ca*

*mm***2** $\quad$ *cm*$\mathbf{2_1}$ $\quad$ *cc***2** $\quad$ *ba***2** $\quad$ *bc*$\mathbf{2_1}$ $\quad$ *nn***2** $\quad$ *ca*$\mathbf{2_1}$

Kolorem oznaczono osie nie leżące na linii przecięcia płaszczyzn i przesunięte o 1/4 a, 1/4 b, 1/4 (a + b)

Podsumowanie

- Złożenie dwóch operacji odbicia w płaszczyznach wzajemnie prostopadłych daje dwukrotną oś obrotu
- Oś ta będzie zwykła lub śrubowa oraz położona na przecięciu płaszczyzn, bądź przesunięta, w zależności od występujących translacji

Co to są symmcodes?

- Często w publikacjach operacje symetrii oznacza się w postaci kodów symetrii: **symmcodes**. Podają one wzory na współrzędne punktu (x, y, z) po wykonaniu operacji symetrii
- W przypadku operacji **2**, ***m*** lub ***i*** (*tzn.* zawierających x, y i z na swoich miejscach, bez zamiany) łatwo zorientować się jaki to rodzaj: minus przy jednej współrzędnej – płaszczyzna, dwa minusy – oś 2, trzy minusy – środek symetrii; dodatkowe translacje definiują przesunięcie, skok śruby lub ślizg
- Operacje z zamianą współrzędnych wymagają pełnej analizy (wyznacznik, ślad), np. oś 4 (-y, x, z), oś 3 (y, z ,x)

Przykład

Table 1
Hydrogen-bond geometry (Å, °).

*Cg*1 and *Cg*2 are the centroids of the C11-C16 and C21-C26 rings, respectively.

D—H···*A*	*D*—H	H···*A*	*D*···*A*	*D*—H···*A*
N1—H1···S1[i]	0.87 (1)	2.48 (1)	3.3240 (13)	165 (1)
N2—H2···O1	0.87 (1)	2.09 (1)	2.8993 (18)	154 (2)
C2—H2*A*···*Cg*1	0.98	3.02	3.931 (2)	155
C2—H2*C*···*Cg*2[ii]	0.98	2.80	3.607 (2)	140

Symmetry codes: (i) $-x+2, -y+1, -z+1$; (ii) $-x+2, y-\frac{1}{2}, -z+\frac{3}{2}$

- (i) −x+2, −y+1, −z+1
  środek symetrii względem punktu (1, ½, ½)
- (ii) −x+2, y −½, −z + 3/2
  oś obrotu równoległa do osi ***b*** (y bez minusa) śrubowa (½ przy y), równanie prostej (1, y, ¾)
  - A. Okuniewski, J. Chojnacki, B. Becker: *N,N′*-diphenylthiourea acetone monosolvate. *Acta Cryst. E* **67**(2011) o55
- Kontrola pod Mercurym (ćwiczenia) ng5077.cif

Reprezentacje macierzowe

- Operację symetrii można zapisać jako „symmcode" lub jako macierz trójwymiarową + dodanie wektora translacji **r′** = **Ar** + **t** albo łącznie jako mnożenie przez macierz czterowymiarową **r′** = **Br**.
- Przykład: operacja obrotu śrubowego 4_1: symmcode: (-y, x, z+1/4).

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{4} \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1/4 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{bmatrix}$$

Można to wykorzystać do generowania operacji złożonych

Zadanie

- Które z grup przestrzennych są napisane błędnie, dlaczego?
  - *Pbca*, $P2_1$, *C*4/*m*, *R*2/*m*, *I*32, *Pabc*, $Fd\bar{3}m$, $P6_3/mmc$, *Rm*3*m*, *P*1
- Przyczyny błędów:
  - niewłaściwy kierunek ślizgu płaszczyzny
  - typ centrowania niewłaściwy dla danego układu krystalograficznego

Położenie punktów w komórce elementarnej

- Położenie **szczególne**
  - punkt leży na płaszczyźnie symetrii
  - punkt leży na osi lub w środku symetrii

  Punkty te nie są powtarzane przez te operacje symetrii
- Położenie **ogólne**
  - punkty, które są powtarzane (zwielokrotniane) przez wszystkie operacje symetrii

Niezależna część komórki elementarnej

Dla odtworzenia zawartości całej komórki elementarnej konieczne jest wyznaczenie tylko jej części, *np*. ½, ¼ całkowitej liczby atomów (*ang. asymmetric unit*). Całą resztę otrzymamy po zastosowaniu operacji występujących w dane grupie symetrii.

W grupie *P*1 cała komórka stanowi jej część niezależną.

Podsumowanie

- Symetrię w krysztale opisuje jedna z 230 grup przestrzennych
- W opisie kryształu wystarcza podanie grupy przestrzennej oraz opis części niezależnej komórki elementarnej
- Symetrię wszystkich grup przestrzennych znaleźć można w tablicach *„International Tables for Crystallography”* oraz w programie *Mercury*