Znaczenie znajomości grupy przestrzennej

Krystalografia

Pozycja środka symetrii

- Przecięcie osi 2 z prostopadłą płaszczyzną powoduje powstanie środka symetrii
- Środek symetrii będzie przesunięty od punktu przecięcia o 1/2 każdej translacji
- Podaj przesunięcie środka symetrii powstałego w grupie:
  - $2/m$, 000 (brak)
  - $2_1/m$, 0 1/4 0
  - $2_1/c$ 0 1/4 1/4

J. Chojnacki, PG Gdańsk 2016

Pozycja środka symetrii *c.d.*

- Przecięcie trzech prostopadłych płaszczyzn powoduje powstanie środka symetrii
- Środek symetrii będzie przesunięty od punktu przecięcia o 1/2 każdej translacji
- Podaj przesunięcie środka symetrii (w stosunku do przecięcia płaszczyzn) powstałego w grupie:
  - *mmm*, 000 (brak)
  - *mam*, 1/4 0 0
  - *bca* 1/4 1/4 1/4

J. Chojnacki, PG Gdańsk 2016

Zadanie

- Które z grup przestrzennych są napisane błędnie, dlaczego?
  - $Pbca$, $P2_1$, $\cancel{C}4/m$, $\cancel{F}2/m$, $\cancel{I}32$, $P\cancel{abc}$, $P4/\cancel{c}mm$, $Fd\bar{3}m$, $P6_3/mmc$, $P6_3/\cancel{c}mc$, $\cancel{R}m3m$, $P1$
- Przyczyny błędów:
  - typ centrowania niewłaściwy dla danego układu krystalograficznego
  - niewłaściwy kierunek ślizgu płaszczyzny

J. Chojnacki, PG Gdańsk 2016

Pełen symbol w klasie *mmm*

- Podaj pełen symbol Hermanna - Mauguina dla grup opisanych symbolem uproszczonym
  - ***Pnnn, Pccm, Pbam, Pbca, Pnma***

$P\,2/n\;2/n\;2/n$

$P\,2/c\;2/c\;2/m$

$P\,2_1/b\;2_1/a\;2/m$

$P\,2_1/b\;2_1/c\;2_1/a$

$P\,2_1/n\;2_1/m\;2_1/a$

J. Chojnacki, PG Gdańsk 2016

Symbole skrócone: układ regularny

- W układzie regularnym mamy dwie klasy, o symbolu dwu- i trójelementowym:
  $2/m\bar{3}$ skracaną jako $m\bar{3}$, oraz
  $4/m\bar{3}\,2/m$ skracaną jako $m\bar{3}m$
- Sprawdź, że $4_{[001]}3_{[111]} = 2_{[101]}$
  a $2_{[001]}3_{[111]} = 3_{[1-11]}$ (nie generuje osi 2 na trzecim kierunku)

$$4^{-}_{[001]} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad 2_{[001]} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad 3_{[111]} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

J. Chojnacki, PG Gdańsk 2016

Rozpoznawanie operacji symetrii

- Typ operacji symetrii można określić poprzez obliczenie wyznacznika i śladu macierzy 3x3

	Ślad						
Wyznacznik ↓	-3	-2	-1	0	1	2	3
1			2	3	4	6	1
-1	$\bar{1}$	$\bar{6}$	$\bar{4}$	$\bar{3}$	$\bar{2}$ = m		

- można też badać podprzestrzenie niezmiennicze (x′,y′,z′) = (x,y,z)

Położenie elementów symetrii

- Badamy podprzestrzenie niezmiennicze
- Znajdź położenie osi 2 danej kodem (z, -y, x)
  x = z; y = -y; z = x, czyli x = z, y = 0;
  Można to przedstawić jako:
  Stąd kierunek osi to [101]
  $$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = t \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$
- Znajdź położenie osi 3 danej kodem (-y, -z, x)
  x = -y, y = -z, z = x
  co można przedstawić jako:
  Stąd kierunek osi to [1-11]
  $$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = t \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

Klasy enancjomorficzne

W przypadku substancji optycznie czynnych (jeden enancjomer) grupa symetrii kryształu nie może zawierać płaszczyzn symetrii ani środka symetrii – możliwe są tylko obroty.

Układ krystalograficzny	Centrosymetryczne	Enancjomorficzne
Trójskośny	$\bar{1}$	1
Jednoskośny	2/*m*	2
Rombowy	*mmm*	222
Tetragonalny	4/*m*; 4/*mmm*	4; 422
Heksagonalny	6/*m*; 6/*mmm*	6; 622
Trygonalny	$\bar{3}$; $\bar{3}m$	3; 32
Regularny	$m\bar{3}$; $m\bar{3}m$	23; 432
Liczba klas	11	11

Zadanie

- Podaj, które grupy przestrzenne mogą występować w kryształach optycznie czystych aminokwasów lub cukrów:

$P2_1/c$; $P2$; Pc ; $C2$; $P2_1$; $P222$; $P222_1$; $P4/m$; $P\bar{4}$; Cc; $F432$; $Fd\bar{3}d$; $P3m$

Analityczny opis elementów z translacją

- Postać macierzowa: 4 wiersze 4 kolumny

$$\begin{bmatrix} A & t \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Ax+t \\ 1 \end{bmatrix}$$

zapis skrótowy:
-x, y+1/2, -z

$$A = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad t = \begin{bmatrix} 0 \\ 1/2 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1/2 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{bmatrix}$$

Operacje symetrii z translacją

- Przykłady: osie śrubowe i płaszczyzny ślizgowe

$$2 = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad 2_1 = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1/2 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$m = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad c = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1/2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \to \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{bmatrix}$$

Przykłady elementów z translacją

- Przesunięte osie i płaszczyzny z translacją

w punkcie 0 0 0

$$2_1 = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1/2 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

w punkcie 0 0 ¼

$$2_1 = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1/2 \\ 0 & 0 & -1 & 1/2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

na wysokości ***b*** = 0

$$c = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1/2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

na wysokości ¼ ***b***

$$c = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 1/2 \\ 0 & 0 & 1 & 1/2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Zapis operacji symetrii

Często ze względów edycyjnych, zamiast zapisu macierzowego stosowany jest zapis w jednej linii, podający transformacje kolejnych współrzędnych, oddzielone przecinkami, np.:

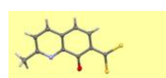
x, y, z	:identyczność
-x, -y , -z	:odbicie przez środek symetrii (0,0,0)
-x , y -z	:obrót o 180° wokół osi Y
x, -y, -z	:obrót o 180° wokół osi X
-x , y +1/2, -z	:obrót śrubowy 2_1, w kierunku Y
-x , y +1/2, -z +1/2	:obrót śr. 2_1, kierunek Y, oś przecina punkt (0, 0 , ¼)
-y, x, z	:obrót o 90° wokół osi Z w układzie tetragonalnym
y, z, x	:obrót inwersyjny $\bar{3}$ w układzie regularnym

Położenie punktów w komórce elementarnej

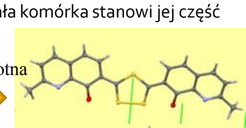
- Położenie **szczególne**
  - punkt leży na płaszczyźnie symetrii
  - punkt leży na osi lub w środku symetrii
  - Punkty te **nie** są powtarzane przez te operacje symetrii
- Położenie **ogólne**
  - punkty, które są powtarzane (zwielokrotniane) przez wszystkie operacje symetrii

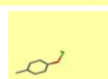
Niezależna część komórki elementarnej

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.

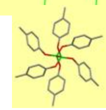


oś dwukrotna





oś trójkrotna inwersyjna



Podsumowanie

- Złożenie operacji symetrii występujących w symbolu skróconym pozwala na wyznaczenie pozostałych operacji symetrii i ich charakteru
- Graficzna prezentacja zawiera zarówno rodzaj elementów symetrii jak ich położenie w komórce elementarnej
- Znając **operacje symetrii i część niezależną** można wyznaczyć pozycje punktów równoważnych i odtworzyć zawartość całej komórki elementarnej

SymmetryExamples.cif

- Opcja „Asymmetric unit" jest dostępna pod *Mercurym*
- Opis elementów zawierających translację można przedstawić w postaci macierzy rzędu czwartego