4. Stosowanie międzynarodowych symboli grup przestrzennych. Zamiana skróconych symboli Hermanna - Mauguina na symbole pełne. Określanie układu krystalograficznego, klasy krystalograficznej oraz operacji symetrii z symbolu grupy przestrzennej.

Opracowanie: ***mgr inż. Antoni Konitz, dr hab inż. Jarosław Chojnacki***
Politechnika Gdańska, Gdańsk 2007, 2016

Przejście od symetrii grup punktowych do symetrii sieci przestrzennej kryształu wymaga wprowadzenia jeszcze jednego rodzaju operacji, translacji, która generuje nieskończony zbiór okresowy tworząc trójwymiarową sieć przestrzenną. Operacja translacji złożona z osiami symetrii generuje osie śrubowe, a z płaszczyzną symetrii generuje płaszczyzny ślizgowe. Połączenie translacji ze znanymi już elementami symetrii punktowej z 32 krystalograficznych grup punktowych generuje 230 krystalograficznych grup przestrzennych. Alternatywnie, 230 grup przestrzennych można wygenerować rozważając 14 sieci Bravais'ego oraz punktowe elementy symetrii.

Elementy symetrii w grupach przestrzennych. W grupach przestrzennych operacje symetrii mogą zawierać część translacyjną, więc sposób zapisu tych operacji musi być nieco inny niż dla grup punktowych. Ogólnie operacja symetrii w krysztale jest dana równaniem wektorowym **r**' = **Ar** + **t**, gdzie **A** – macierz obrotu, **t** – wektor translacji. W publikacjach naukowych często stosuje się symbolikę *tzw.* kodów symetrii, w której definicje przekształconych współrzędnych oddziela się przecinkami. Przykładowo: obrót o 180 stopni wokół osi Y i translacja o wektor ½ **a** przyjmuje formę: -x+1/2, y, -z, co oznacza x' = -x+1/2, y' = y, z' = -z. Wygodnie jest operacje te zapisywać w postaci macierzy 4x4, postaci $\mathbf{B} = \begin{bmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{t} \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$, co pozwala zapisać operacje razem z translacją jako **x**' = **Bx**, jeśli tylko do wektora **r** dodamy czwartą współrzędną o wartości jeden. Mamy wówczas $\mathbf{x}' = \mathbf{Bx} = \begin{bmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{t} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{r} \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{Ar} + \mathbf{t} \\ 1 \end{bmatrix}$. W ten sposób mamy wygodne narzędzie umożliwiające analizę składania przekształceń, zarówno obrotów jak i translacji czy i ich kombinacji. Uwaga: operacje różniące się elementem translacyjnym o liczbę całkowitą uznajemy za równoważne (identyczne przy innym wyborze początku układu współrzędnych).

Zadanie 1. Zapisz operację (-x+1/2, y, -z) w postaci macierzy 4x4 i oblicz jaka operacja symetrii odpowiada dwukrotnemu podziałaniu tej symetrii na obiekt.

Zadanie 2. Jaka operacja powstanie po złożeniu operacji z zadania 1 i inwersji (-x, -y, -z) przez punkt (000)? Jakie inne operacje będą wchodzić do tej grupy przekształceń?

W krystalografii używa się symbolikę grup przestrzennych zaproponowaną przez Hermanna i Mauguina. Najczęściej stosuje się symbole skrócone, zawierające minimalną ilość informacji o symetrii grupy przestrzennej, wystarczającą jednak do wygenerowania wszystkich elementów symetrii danej grupy przestrzennej. Pierwsza część symbolu określa centrowanie sieci. Zasady tworzenia dalszej części międzynarodowego symbolu krystalograficznej klasy symetrii zależą od układu krystalograficznego:

1. W układzie trójskośnym - podaje się informacje o obecności centrum symetrii poprzez podanie symbolu $\overline{1}$, natomiast brak centrum symetrii zaznacza się symbolem 1 (element identyczności), np.: $P1$ lub $P\overline{1}$ (czyta się odpowiednio– **p jeden** lub **p jeden z kreską**).
2. W układzie jednoskośnym, w którym wyróżnionym kierunkiem jest kierunek **b** – podaje się informacje o obecności osi dwukrotnej $\parallel$**b** (równoległej do kierunku **b**), o płaszczyźnie (zwykłej bądź ślizgowej)$\perp$**b** (prostopadłej do kierunku **b**) lub obecności obu tych elementów symetrii równocześnie. Obecność płaszczyzny prostopadłej do osi zaznacza się ukośnikiem za symbolem osi (ukośnik czyta się – **przez**), a następnie podaniem rodzaju płaszczyzny. Symbol pełny podaje się wstawiając dodatkowo symbol **1** dla kierunków osi **a** i **c**, np.: $P2_1$, Pc, $P2_1/c$, $C2$, $P121$, $P12_1/c1$. W przypadku niestandardowego wyboru kierunków krystalograficznych zawsze podaje się symbol pełny, *np.*: $P112_1/a$, $P211$ (takie symbole czyta się odpowiednio: P,1,1,$2_1/a$; P,2,1,1 (w tym przypadku przecinki oznaczają pauzy w głosie, a symbol $2_1/a$ czyta się bez pauz –**dwa jeden przez a**). Proszę zwrócić również uwagę, że symbol $P2_1$/c przy niestandardowym wyborze kierunków zmienia rodzaj płaszczyzny ślizgowej *np.*: $P2_1/b11$, $P112_1/a$. Ta grupa przestrzenna ma również możliwość innego wyboru kierunków w podstawie, którymi są obie przekątne podstawy (dokładniejszy opis na końcu instrukcji), wówczas grupa ma symbol $P2_1/n$. Zazwyczaj wybiera się grupę $P2_1/c$ lub $P2_1/n$ w taki sposób, aby kąt jednoskośny był zawsze większy od 90 stopni, ale możliwie mały.
3. W układzie rombowym – podaje się informacje o obecności wszystkich elementów symetrii względem wszystkich trzech kierunków krystalograficznych; w symbolu pełnym są

informacje zarówno o osiach dwukrotnych, jak i ewentualnych płaszczyznach prostopadłych do nich, w symbolu skróconym tylko o płaszczyznach, *np*.: $P2_12_12_1$, $Pbca$ ($P2_1/b\ 2_1/c\ 2_1/a$), $Pmmm$ ($P2/m\ 2/m\ 2/m$).

4. W układzie tetragonalnym, trygonalnym i heksagonalnym – podaje się w pierwszej kolejności informacje o symetrii w kierunku osi wyróżnionej (**c**) i ewentualnej płaszczyźnie prostopadłej do tego kierunku. Jeśli to nie wystarcza do opisania całej symetrii grupy przestrzennej, to podaje się zawsze dwie dalsze części symbolu grupy przestrzennej – druga cześć symbolu informuje nas o osi dwukrotnej równoległej do kierunków **a** i **b** (oba kierunki w tych układach są identyczne) i ewentualnie płaszczyźnie prostopadłej do tych kierunków; trzecia cześć symbolu informuje nas o elementach symetrii występujących na kierunku przekątnej podstawy (kierunku diagonalnym) [110] ([1$\bar{1}$0] w heksagonalnym), *np*.: $P4_1$, $I\bar{4}$, $P422$, $P4_32_12$, $P4/mmm$, $I4cm$, $P3_2$, $P312$, $P3_112$, $P\bar{3}m1$, $P6_3/m$, $P6_122$, $P\bar{6}c2$, $P6_3/mmc$. Podobnie jak w układzie rombowym, w symbolu skróconym można opuścić (ale tylko poza kierunkiem wyróżnionym) informację o osi, jeśli występuje oś dwukrotna wraz z płaszczyzną prostopadłą do niej.
5. W układzie regularnym – po typie sieci Bravais'ego podaje się minimum dwie części symbolu. Pierwszy z nich informuje nas o rodzaju osi (dotyczy to wszystkich trzech kierunków XYZ) i ewentualnym rodzaju płaszczyzny prostopadłej do niej, druga cześć symbolu zawiera informację o obecności osi trójkrotnej ‖ do kierunku [111], czyli przestrzennej przekątnej sześcianu (3 na drugim miejscu jest jednocześnie informacją, że mamy do czynienia z układem regularnym). Jeśli zachodzi potrzeba, trzecia cześć symbolu informuje nas o osi dwukrotnej równoległej do kierunku [110] i ewentualnie o płaszczyźnie prostopadłej do tej osi, *np*.: $P23$, $Pm\bar{3}$, $Fd\bar{3}$, $I432$, $P\bar{4}3n$, $Fm\bar{3}m$, $Ia\bar{3}d$. Ze względu na symetrię dotyczącą wszystkich trzech kierunków krystalograficznych jednocześnie, w symbolu skróconym można opuścić wszystkie osie cztero- i dwukrotne, jeśli istnieją do nich płaszczyzny prostopadle. W symbolu trójpozycyjnym pierwsze m oznacza $4/m$ w symbolu dwupozycyjnym pierwsze m oznacza $2/m$ (*np*. $Ia\bar{3}d$ = $I4/a\ \bar{3}\ 2/d$; oraz $Pm\bar{3}$ = $P2/m\bar{3}$.

Zasady te podsumowuje Tabela 1, podana też w poprzedniej instrukcji.

Tabela 1. Kierunki symetrii. Znaczenie symboli: liczba N oznacza obrót o kąt 360/N, liczba z kreską oznacza oś inwersyjną, *m* – oznacza płaszczyznę symetrii, kombinacja N/*m* oznacza oś obrotu N i prostopadłą do niej płaszczyznę symetrii. Zwykle cyfry piszemy czcionką prostą a litery *kursywą*.

Układ	Pozycja symbolu i kierunek			Grupa o najwyższej symetrii	Podgrupy
	1	2	3		
trójskośny				$\bar{1}$	$\bar{1}$, 1
jednoskośny	Y = [010]			2/*m*	2, *m*
rombowy	[001]	[010]	[001]	*mmm*	*mm*2, 222
tetragonalny	[001]	[100], [010]	[110]	4/*mmm*	4, $\bar{4}$, 4/*m*, 4*mm*, 422, $\bar{4}2m$
heksagonalny	[001]	[100], [010]	[1-10] ...	6/*mmm*	3, $\bar{3}$, $\bar{6}$, 3*m*, 32, $\bar{3}m$, $\bar{6}m2$, 6, 6/*m*, 6*mm*, 622
regularny	[100], [010], [001]	[111]...	[110]...	$m\bar{3}m$	23, $m\bar{3}$, $\bar{4}3m$, 432

We wszystkich układach grupa jest centrosymetryczną, jeśli w symbolu występuje:

1. nieparzystokrotna oś inwersyjna, w tym środek symetrii $\bar{1}$
2. oś parzystokrotna wraz płaszczyzną do niej prostopadłą (np. 2/*m*, 2/*c*, $4_3/n$).
3. trzy prostopadłe płaszczyzny symetrii (np. *mmm* w układzie rombowym) również świadczą o obecności centrum symetrii.

Środek symetrii w przypadkach 2 i 3 będzie występował również wówczas, gdy oś zwyczajną zamienimy na śrubową a płaszczyznę zwierciadlaną na płaszczyznę ślizgową.

Znajomość symbolu grupy przestrzennej można wykorzystać do przewidywania grupy punktowej dla postaci kryształu, *tzn*. grupy punktowej bryły stanowiącej idealny kryształ. Wystarczy pominąć wszystkie elementy translacyjne, *tj*. opuścić symbol centrowania sieci a wszystkie osie śrubowe i płaszczyzny ślizgowe zamienić odpowiednio na osie zwyczajne i płaszczyzny zwierciadlane.

Zadanie 3. Z następujacych symboli grup przestrzennych utwórz grupy punktowe: $P1$, $P2_1$, Pm, $P2_1/c$, $P1m1$, $Pbca$, $Pma2$, $Cmcm$, $Fdd2$, $Ibam$, $P4/m$, $I\bar{4}$, $I4_1/a$, $P3_1$, $P321$, $P31c$, $P622$, $P6cc$, $P6_3/mmc$, $F23$, $Im\bar{3}$, $F432$, $I\bar{4}3d$, $Ia\bar{3}d$.

Zadanie 4. Dla następujacych symboli pełnych grup krystalograficznych utwórz symbole skrócone: $P121$, $C1m1$, $C12/m1$, $P2/n\ 2/n\ 2/n$, $P2_1/c\ 2_1/c\ 2/n$, $P4/m\ 2/m\ 2/m$, $P4_2/n\ 2/n\ 2/m$, $P\bar{3}\,2/m\ 1$, $P6/m\ 2/c\ 2/c$, $F2/d\ \bar{3}$, $I2_1/a\ \bar{3}$, $F4/m\ \bar{3}\ 2/c$, $P4/n\ \bar{3}\ 2/n$, $F4/m\ \bar{3}\ 2/m$.

Zamiana symbolu skróconego na pełny w ramach sieci prymitywnych układu rombowego jest stosunkowo prosta, jeśli posłużyć się podanym poniżej schematem działania. Wiadomo, że każde przecięcie dwóch prostopadłych płaszczyzn generuje oś dwukrotną. Oś ta będzie osią zwykłą jeżeli płaszczyzny są zwierciadlane albo suma translacji w kierunku osi jest całkowita. Jeżeli suma translacji z płaszczyzn ślizgowych wynosi ½ to otrzymuje się oś śrubową. Przykładowo weźmy grupę o symbolu skróconym P*bam*. Symbol oznacza, że pierwsza płaszczyzna w symbolu jest prostopadła do X i ma ślizg w kierunku **b**, druga jest prostopadła do Y ma ślizg w kierunku **a**. $\overset{\uparrow}{b}\ \ \overset{\uparrow}{a}\ \ m$. W związku z tym pierwsze dwie osie będą śrubowe a trzecia tylko rotacyjna. Pełen symbol będzie miał więc postać: $P2_1/b\ 2_1/a\ 2/m$. Przeanalizujmy jeszcze symbol skrócony *Pcca*. Analiza ślizgów wygląda następująco $\overset{\uparrow}{c}\ \ c\ \ \overset{\uparrow\uparrow}{a}$. Na kierunku **c** są dwie translacje połówkowe, czyli wracamy do translacji o stałą sieciową i mamy oś zwyczajną a nie śrubową. Jedynie na kierunku **a** jest translacja połówkowa a więc tu powstaje oś śrubowa. Pełen symbol tej grupy wygląda zatem następująco: $P2_1/c\ 2/c\ 2/a$.

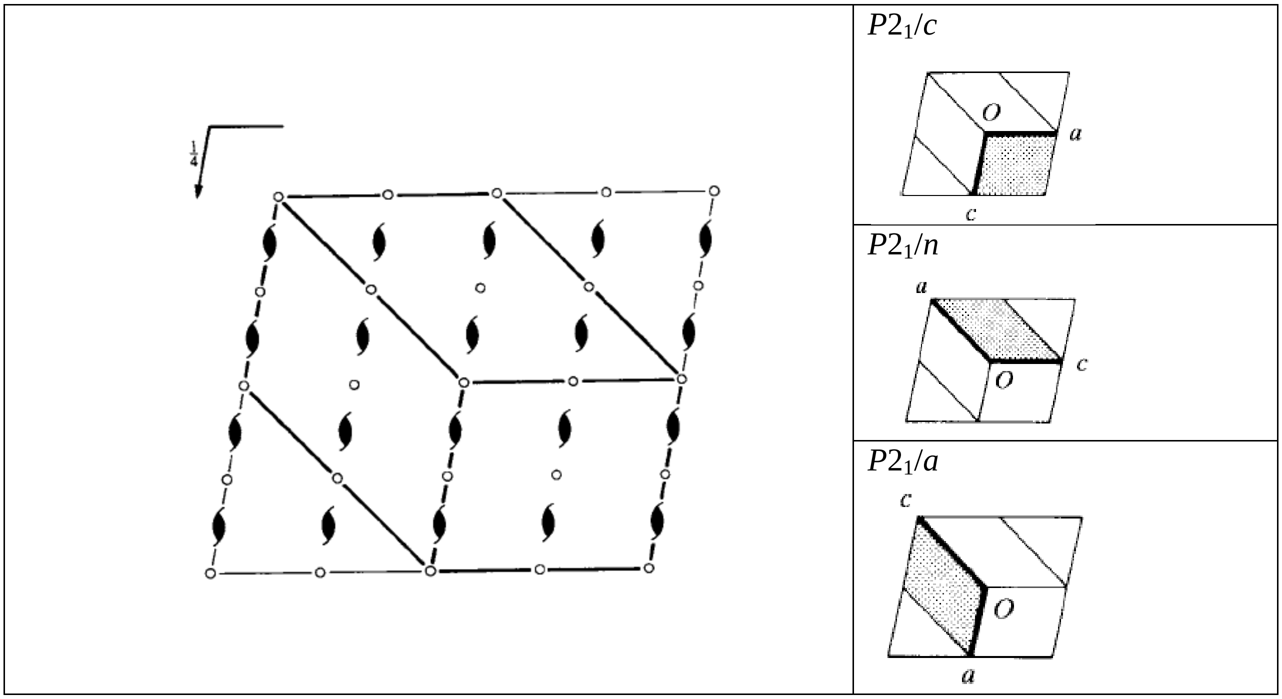
Zadanie 5. Zamień symbole skrócone na pełne w układzie rombowym.

Pccm, Pmna, Pbcn, Pbca, Pnnn, Pnna.

Zadanie 6.

Na podstawie symbolu grupy przestrzennej określ, w których grupach wystepuje centrum symetrii: $P1$, $P2_1$, Pm, $P2_1/c$, $P1m1$, $Pbca$, $Pma2$, $Cmcm$, $Fdd2$, $Ibam$, $P4/m$, $I\bar{4}$, $I4_1/a$, $P3_1$, $P321$, $P\bar{3}$, $P31c$, $P622$, $P6cc$, $P6_3/mmc$, $F23$, $Im\bar{3}$, $F432$, $I\bar{4}3d$, $Ia\bar{3}d$.

Zależność symbolu grupy przestrzennej od wyboru komórki elementarnej. Warto wiedzieć, że inny wybór komórki elementarnej może spowodować zmianę symbolu grupy przestrzennej. Przykładowo bardzo popularna grupa przestrzenna $P2_1/c$ przy innym wyborze komórki zostanie nazwana $P2_1/a$ lub $P2_1/n$. Stąd też czasami stosuje się określenie typ grupy przestrzennej i podaje jej numer, przypisany w Tablicach Międzynarodowych (typ nr 14 obejmuje wszystkie te trzy symbole). Zrozumienie sytuacji powinien ułatwić rysunek 1.



Rysunek 1. Po lewej układ elementów symetrii występujących w grupach przestrzennych nr 14. Po prawej podano jak wybór osi **a** i **c** wpływa na nazwę płaszczyzny ślizgowej i w konsekwencji na symbol grupy. Oś **b** jest prostopadła do rysunku i skierowana w górę, co zapewnia że układ osi jest prawoskrętny.

Przy zamianie wektorów bazowych zmianie będzie ulegała również macierz przekształcenia. Wiemy, że jeżeli nowa baza jest wyrażona jako [**abc**]=[**ijk**]**T**, to wektory współrzędnych obliczamy jako $[x'y'z']^T_{abc} = \mathbf{T}^{-1}[xyz]^T_{ijk}$. W związku z tym równanie opisujące operację symetrii **Y** = **AX** przyjmie inną postać. Skoro $\mathbf{Y}' = \mathbf{T}^{-1}\mathbf{Y}$ oraz $\mathbf{X}' = \mathbf{T}^{-1}\mathbf{X}$, mamy też **Y** = **TY**’ i **X** = **TX**’ skąd otrzymujemy (podstawiając) równanie **TY**’= **ATX**’, czyli $\mathbf{Y}' = \mathbf{T}^{-1}\mathbf{ATX}'$. W nowym układzie współrzędnych macierz **A** zastąpiona jest więc przez $\mathbf{A}' = \mathbf{T}^{-1}\mathbf{AT}$.

Przykład. Macierz opisująca płaszczyznę ślizgową w grupie $P2_1/c$ ma postać następującą:
$A = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 1/2 \\ 0 & 0 & 1 & 1/2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$. Jak będzie wyglądać macierz płaszczyzny ślizgowej przy wyborze wektorów bazowych jako **a**’ = **c**, **b**’ = **b**, **c**’ = –**a** –**c**? Sytuację obrazuje **Rys. 1** na dole.

Rozwiązanie: Konstruujemy macierz zamiany baz **T**:
$[\mathbf{a}' \quad \mathbf{b}' \quad \mathbf{c}'] = [\mathbf{a} \quad \mathbf{b} \quad \mathbf{c}] \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \end{bmatrix}$. Aby otrzymać nową macierz symetrii musimy wyznaczyć macierz odwrotną $\mathbf{T}^{-1}$. Postępując jak w ćwiczeniu pierwszym (metoda Jordana) otrzymujemy, że

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

Obie macierze należy rozbudować do wymiaru 4×4 poprzez dodanie zer i jedynki na przekątnej i zastosować wzór **A’** = **T**$^{-1}$**AT**. Otrzymujemy:

$$\mathbf{A'} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & \mathbf{0} \\ 0 & -1 & 0 & \mathbf{1/2} \\ 0 & 0 & 1 & \mathbf{1/2} \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{A'} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 1 & 1/2 \\ 0 & -1 & 0 & 1/2 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{A'} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & \mathbf{1/2} \\ 0 & -1 & 0 & \mathbf{1/2} \\ 0 & 0 & 1 & \mathbf{0} \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Widzimy, że część górna macierzy, rozmiaru 3×3, jest identyczna dla obu macierzy i odpowiada odbiciu w płaszczyźnie prostopadłej do osi **b**. Translacja ½ na osi **b** w obu przypadkach świadczy o położeniu płaszczyzny symetrii na wysokości y = ¼. Zmianie uległa inna część translacyjna: poprzednio ślizg wynosił ½ **c**, teraz jest ½ **a**. Tak więc po zmianie wektorów bazowych płaszczyzna ślizgowa *c* stała się płaszczyzną *a* i symbol grupy $P2_1/c$ powinien być zamieniony na $P2_1/a$. Właściwie do tego samego wniosku można dojść bez obliczeń przez analizę rysunku 1.

Zadanie 7. Sprawdzić, jak przetransformuje się powyższa macierz **A** odbicia ślizgowego w płaszczyźnie symetrii po zamianie bazy wg schematu z drugiego wiersza rysunku 1: **a**’ = –**a** –**c**, **b**’ = **b**, **c**’ = **a**.

Zadanie 8. Jak przetransformuje się macierz **B** opisująca działanie osi śrubowej 2_1 (-x, y+½, -z+½) w grupie $P2_1/c$ po przejściu do grupy $P2_1/n$ (zamiana baz jak w zadaniu 7)