3. Operacje symetrii, macierze operacji symetrii. Grupy punktowe. Przypisywanie grupy punktowej dla zadanych obiektów

Opracowanie: ***dr hab. inż. Jarosław Chojnacki,***
Politechnika Gdańska, Gdańsk 2017

Każda operacja symetrii może mieć przypisaną macierz, która reprezentuje tę operację w ustalonym układzie współrzędnych. Jeżeli symetria dotyczy obiektów skończonych, złożonych z pewnej liczby punktów (np. atomów), to nazywamy ją symetrią punktową. W takim przypadku zawsze istnieje punkt, będący środkiem geometrycznym obiektu, który jest punktem nie zmieniającym położenia, niezależnie od wykonywanych operacji symetrii. Oczywiście, może nie być w tym miejscu żadnej części obiektu (np. żadnego z atomów). Jest to zrozumiałe, ponieważ symetrię cząsteczek chemicznych można sprowadzić do zamiany identycznych atomów miejscami, a to nie wpływa na położenie środka geometrycznego. Macierze symetrii w układach współrzędnych krystalograficznych zawsze mają współczynniki równe 0, 1 i –1 oraz moduł z wyznacznika równy jeden. Generuje to skończoną liczbę kombinacji. W krystalografii liczba tzw. dozwolonych klas symetrii wynosi 32. Do identyfikacji macierzy symetrii w przestrzeni trójwymiarowej wystarczy policzenie wyznacznika oraz śladu macierzy, który w symetriach krystalograficznych jest liczbą całkowitą.

Rozpoznawanie macierzy symetrii podsumowuje **Tabela 1**.

Tabela 1. Przypisanie operacjom symetrii wyznacznika i śladu

kąt /°	0	60	90	120	180
symbol rotacji det **A** = 1	1	6	4	3	2
ślad	3	2	1	0	-1
symbol rotoinwersji det **A** = – 1	$\bar{1} = i$	$\bar{6}$	$\bar{4}$	$\bar{3}$	$\bar{2} = m$
ślad	-3	-2	-1	0	1

Przypomnijmy sposób liczenia tych wielkości.
Wyznacznik. Jedna z metod polega na dopisaniu po prawej dwóch pierwszych kolumn i utworzeniu iloczynów po przekątnych i zsumowaniu tych biegnących lewogóra-prawodół w plusem i prawogóra-lewodół z minusem (reguła Sarrusa). Inny równoważny sposób polega na dopisaniu dwóch wierszy na dole i wykonaniu podobnego sumowania po przekątnych. Metoda ta może być stosowana tylko dla macierzy wymiaru 3×3.

Przykład: Oblicz wyznacznik i ślad macierzy $\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$.

Dopisujemy kolumny $\begin{bmatrix} \color{red}{0} & \color{red}{-1} & \color{red}{0} \\ 0 & \color{red}{0} & \color{red}{-1} \\ -1 & 0 & \color{red}{0} \end{bmatrix} \begin{matrix} 0 & -1 \\ \color{red}{0} & 0 \\ \color{red}{-1} & \color{red}{0} \end{matrix}$ i obliczamy sumę iloczynów po przekątnych (zaznaczone na czerwono) 0 – 1 + 0 = – 1.

Teraz sumujemy przekątne biegnące w lewo: $\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{matrix} 0 & -1 \\ 0 & 0 \\ -1 & 0 \end{matrix}$ i do poprzedniej sumy dodajemy iloczyny na tych przekątnych (zielone) det**A** = – 1+ 0 + 0 + 0 = – 1.
Obliczanie śladu. Sumujemy elementy z głównej przekątnej $a_{11} + a_{22} + a_{33}$. tr**A** = 0 + 0 + 0 = 0.

Zadanie 1. Pokaż na symbolicznych macierzach dwuwymiarowych $\mathbf{A} = \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix}$ i $\mathbf{B} = \begin{bmatrix} e & f \\ g & h \end{bmatrix}$, że tr(**AB**) = tr(**BA**). Sprawdź ten wynik również dla macierzy trójwymiarowych.

Przypisywanie macierzy do symetrii określonej za pomocą kodu symetrii nie powinno nastręczać kłopotów. Wystarczy zapisać odpowiednie równanie **r**' = **Ar** w postaci macierzowej, aby przypisać elementy w macierzy **A**. Przykładowo kod symetrii w postaci (-y, x, z) oznacza x' = -y, y' = x i z' = z. Macierz **A** musi mieć więc zgodną z tym postać $\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$.

Zadanie 2. Skonstruuj macierz, oblicz jej wyznacznik i ślad dla operacji podanej za pomocą kodu symetrii. a) -x, +y, -z, b) y, z, x, c) y, x, -z. Oblicz wyznacznik i ślad. Jakie symetrie opisują te przekształcenia?

Pojęcie grupy
Grupą nazywany zbiór elementów *G* oraz działanie *, spełniające następujące warunki:
1. działanie jest łączne ***a****(***b****c*) = (***a****b*)**c*
2. istnieje element neutralny działania ***e***, taki że dla każdego ***a***, ***a****e* = ***e****a* = ***a***
3. dla każdego elementu ***a*** istnieje element odwrotny $\boldsymbol{a}^{-1}$, taki że $\boldsymbol{a}*\boldsymbol{a}^{-1} = \boldsymbol{e}$
4. działanie jest wewnętrzne tzn. dla każdego ***a***, ***b*** $\subset$ *G*, ***a****b* $\subset$ *G*.

Dla określenia grupy wystarczy podać niewielką liczbę elementów, tzw. generatorów. Pozostałe elementy można obliczyć wiedząc, że każdy iloczyn generatorów (lub potęga) też musi stanowić element grupy.

Przykłady grup w krystalografii. Zbiór elementów może być skończony lub nieskończony.
Grupy skończone, klasy symetrii ścian kryształów, symetria cząsteczek.
a) zbiór symetrii własnych brył definiujących układy krystalograficzne.
b) zbiór macierzy symetrii punktowych w przestrzeni $\mathbb{R}^2$ lub $\mathbb{R}^3$.
c) zbiór macierzy symetrii punktowych o wyznaczniku det **A** = 1 w przestrzeni $\mathbb{R}^3$.

Grupy nieskończone: symetria sieci, symetria nieskończonych płaszczyzn lub łańcuchów.
d) Zbiór węzłów sieci krystalicznej (x, y, z), x, y, z $\in \mathbb{Z}$ (liczby całkowite) z działaniem dodawania (a, b, c) + (d, e, f) = (a+d, b+e, c+f) stanowi grupę. Elementem neutralnym jest (0, 0, 0) a odwrotnym do (x, y, z) jest (–x, –y, –z). Jeżeli jako elementy weźmiemy wektory o współrzędnych całkowitych, to otrzymamy grupę operacji translacji.
e) Zbiór macierzy odwracalnych (det **A** $\neq$ 0) stopnia 3 z działaniem mnożenia macierzowego jest grupą. Jest to przykład grupy z działaniem nieprzemiennym **AB** $\neq$ **BA**.
Takimi grupami na razie nie będziemy się zajmować, gdyż będą one przedmiotem następnych zajęć.

Tabela działania dla grupy.
Działanie w grupie nie musi być przemienne. Często dla ułatwienia prowadzenia obliczeń układa się tabele działania (analogiczne do tabelki mnożenia znanej uczniom szkół podstawowych). W

kolumnie lewej tabeli pierwszy element działania ***a***, natomiast poziomo drugi element działania ***b***, a wewnątrz tabeli podajemy wynik ***a********b***.

Przykład tabeli (grupy przemiennej) dla symetrii cząsteczki CH_2Cl_2 – grupa ***mm2***.

	E	m_{xz}	m_{yz}	**2**
E	E	m_{xz}	m_{yz}	2
m_{xz}	m_{xz}	E	2	m_{yz}
m_{yz}	m_{yz}	2	E	m_{xz}
2	2	m_{yz}	m_{xz}	E

Uwagi.
1. Grupy {1,-1;*} oraz {0,1,2,3; + modulo 4} przypominają odpowiednio działanie płaszczyzny symetrii i obrotu o kąt 90°. Modulo 4 oznacza resztę z podzielenia wyniku przez cztery.
2. Każda grupa skończona jest podgrupą grupy permutacji zbioru o tej samej liczbie elementów.

Zadanie 3. Wygeneruj wszystkie macierze grupy przekształceń, w której występują macierze:

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}, \ \mathbf{B} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}.$$

Pozostałe macierze z grupy otrzymuje się obliczając wszystkie możliwe iloczyny (**AB**, **AA**, **BB**, **AAA** *itd*.). Liczba różnych wyników jest skończona. Zidentyfikuj, jakim operacjom symetrii one odpowiadają. Skonstruuj tabelę mnożenia w grupie.

Zadanie 4. Wygeneruj pozostałe macierze z grupy przekształceń w której występują macierze:

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}, \ \mathbf{B} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Zidentyfikuj, jakim operacjom symetrii one odpowiadają. Zbuduj tabelę mnożenia w grupie.

Zadanie 5. Ułożyć tabelki działania dla grup skończonych a), b) i c). Wskazać jedynkę grupy oraz element odwrotny dla zaznaczonego elementu

a)

·	1	-1
1		
-1		

b)

+ mod 4	0	1	2	3
0				
1				
2				
3				

c)

· mod 5	1	2	3	4
1				
2				
3				
4				

Przypisywanie grupy symetrii punktowej (klasy krystalograficznej) dla zadanego obiektu. W przypadku grup symetrii elementami grupy są poszczególne operacje symetrii a działanie polega na złożeniu dwóch operacji symetrii. Operacjami symetrii, które odgrywają rolę w krystalografii są: symetria środkowa (inwersja), odbicie w płaszczyźnie, obroty o krotności 2, 3, 4 i 6 (czyli o kąt 360°/n) oraz przekształcenia, będące złożeniem obrotu z inwersją. Wprowadzenie tych ostatnich operacji jest konieczne, aby układ stanowił grupę (działanie musi być wewnętrzne, patrz warunek 4). Liczba dozwolonych w krystalografii grup punktowych (zwanych też klasami symetrii lub klasami krystalograficznymi) wynosi 32.

Zadanie 6:

- Znajdź elementy symetrii w literach:
  C I K M O P U V X Y Z S
- Znajdź elementy symetrii w wielościanach elementarnych definiujących układy krystalograficzne: trójskośny, jednoskośny, rombowy, tetragonalny i heksagonalny
- Przeanalizuj symetrię cząsteczek
  CH_2Cl_2, $CHCl_3$, C_6H_6, C_6H_{12} - łódkowa, C_6H_{12} – krzesłowa

Symbolika klas symetrii

Symbol międzynarodowy klasy symetrii (grupy punktowej) składa się z jednego lub 3 symboli i podaje, jakie operacje symetrii występują w danym kierunku. Dla układu rombowego te kierunki symetrii pokrywają się z kierunkami osi układu współrzędnych kartezjańskich, dla innych układów są to kierunki wynikające z poniższej Tabeli 2. Alternatywny system nazywania punktowych grup symetrii opracował Schoenflies w oparciu o obroty zwykłe i obroty zwierciadlane, zamiast inwersyjnych. Notację Schoenfliesa stosuje się w chemii kwantowej i spektroskopii, nie będziemy obecnie tym się zajmować.

Tabela 2. 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	Inne klasy symetrii
	1	2	3		
trójskośny				$\bar{1}$	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

Reasumując: w układzie rombowym kierunki symetrii są zgodne z kierunkami osi (**a**, **b**, **c**), trzeci kierunek w układzie tetragonalnym to kierunek przekątnej podstawy, w układzie heksagonalnym trzeci kierunek leży pod kątem 30° do osi **a** lub **b**; w układzie regularnym drugi kierunek symetrii to główna przekątna sześcianu, a trzeci to przekątna ściany.

Ponieważ przecięcie pod kątem prostym dwóch płaszczyzn symetrii zawsze generuje oś 2-krotną w symbolach grup stosuje się zapis skrótowy, *tzn.* symbol *mmm* oznacza 2/*m* 2/*m* 2/*m*. Podobnie w układzie regularnym zapis $m\bar{3}m$ oznacza 4/*m* $\bar{3}$ 2/*m*.
Aby przypisać symbol grupy danemu obiektowi należy poszukać elementów symetrii charakterystycznych dla danego układu krystalograficznego a następnie przeanalizować operacje występujące w kierunkach wynikających z tabeli 2. Pomocą w systematycznej analizie operacji symetrii występującej dla danego obiektu może być plik, udostępniony na stronie KChN pod adresem http://www.kchn.pg.gda.pl/didactics/kryst/klasy_symetrii.pdf.

Układ krystalograficzny	**Charakterystyczne elementy symetrii**
Trójskośny	brak lub tylko środek symetrii
Jednoskośny	oś 2-krotna lub płaszczyzna symetrii (oś $\bar{2}$)
Rombowy	trzy osie 2-krotne lub jedna oś 2 wzdłuż przecięcia dwóch prostopadłych płaszczyzn symetrii
Tetragonalny	jedna oś 4 lub $\bar{4}$ zgodna z osią krystalograficzną **c**
Regularny	cztery osie 3-krotne wzdłuż przekątnych sześcianu
Heksagonalny	oś 6 lub $\bar{6}$ zgodna z osią krystalograficzną **c**
Trygonalny	oś 3 lub $\bar{3}$ zgodna z osią krystalograficzną **c**

Zawsze jako grupę symetrii wybieramy taką, która uwzględnia **wszystkie** występujące w obiekcie elementy symetrii i nie zawiera innych, dodatkowych elementów symetrii.

Określanie czy w danej grupie może krystalizować związek chiralny (optycznie czysty) oraz występowanie środka symetrii.
Związek optycznie czynny może krystalizować jedynie w klasie krystalograficznej, w której nie występują operacje zmieniające chiralność obiektu (det **A**= –1), czyli osie rotoinwersyjne, w tym płaszczyzny symetrii lub środki symetrii.

Środek symetrii występuje we wszystkich grupach zawierających
a) oś parzystą i prostopadłą płaszczyznę symetrii 2/*m*, 4/*m*, 6/*m*
b) nieparzyste osie inwersyjne: $\bar{1}$ i $\bar{3}$
c) trzy wzajemnie prostopadłe płaszczyzny symetrii (*mmm*).

Zadanie 7: Uzasadnij punkty a) i b) poprzez mnożenie odpowiednich macierzy symetrii.
Uwaga: macierz operacji odbicia w płaszczyźnie jest diagonalna i zawiera na przekątnej dwie jedynki i minus jeden dla kierunku prostopadłego do płaszczyzny. Macierz obrotu o 180 stopni zawiera na przekątnej jedynkę dla kierunku osi i minus jedynki dla pozostałych dwóch kierunków.

Zadanie 8:
- Zakwalifikuj grupy punktowe do układów krystalograficznych na podstawie symbolu: *m*, *mm*2, 222, 4*mm*, 3*m*, 432.
- Zakwalifikuj wskazane przez prowadzącego modele kryształów do odpowiednich klas symetrii.
- Podaj, w której grupie występuje środek symetrii:

$$\bar{4}, \bar{6}, 4/m, mm2, 222, \bar{3}m, m\bar{3}, 6, \bar{3}$$