STICHTING
MATHEMATISCH CENTRUM
2e BOERHAAVESTRAAT 49
AMSTERDAM

TC 10

Kristallografische groepen.

Cursus najaar 1948.

B,L.van der Waerden.

1949

KRISTALLOGRAFISCHE GROEPEN

door B.L. van der Waerden

Voordracht I, 18 October 1949

Een kristal is een samenstel van zeer vele molekulen, ionen of atomen, waarin de situatie der atomen op geregelde afstanden in drie hoofdrichtingen zich aldoor herhaalt. Denkt men zich het kristal naar alle zijden oneindig voortgezet, dan kan men ook zeggen: het kristal laat verschuivingen in zichzelf in 3 onafhankelijke richtingen toe.

Alle verschuivingen, die het kristal toelaat, vormen de translatiegroep van het kristal. Deze groep T heeft de volgende eigenschappen:

1e Er zijn 3 lineair onafhankelijke translaties in.

2e Er zijn geen verschuivingen over afstanden kleiner dan d in, waarin d bijv. de afstand van een atoom tot het dichtstbijzijnde gelijksoortige atoom is.

Van zulke groepen T kan men bewijzen:

Er zijn 3 basistranslaties U,V,W in T, zodat de vectoren van alle andere translaties in T sommen van gehele veelvouden van U,V,W zijn:

$$S = kU + lV + mW \qquad (1)$$

Een grote letter zoals X,U,V,... betekent in 't vervolg:

a) een punt X met coordinaten (x_1,x_2,x_3),

b) de vector OX, die van de oorsprong O naar het punt X wijst,

c) de translatie, die bij deze vector hoort,

d) de matrix van één kolom, gevormd door de getallen x_1,x_2,x_3, onder elkaar geschreven.

Voor rechthoekige en vierkante matrices gebruiken we ook grote letters zoals A,B,C,....

Onderwerpt men één punt O aan alle translaties (1), dan ontstaat een rooster, het kristalrooster. Vlakken, gelegd door 3 roosterpunten niet te ver uit elkaar, heten roostervlakken. Zij zijn makroskopisch te herkennen als splijtvlakken, als kristalvlakken of door Röntgenreflectie. Van drie assen, wier richtingen door de basisvectoren U,V,W bepaald worden snijden de kristalvlakken stukken rU, sV, tW af, waarvan de kentallen r, s, t zich verhouden als kleine gehele getallen. Dit is de wet van de gehele kentallen. Deze wet, empirisch gevonden, wordt door de roosterstruktuur van het kristal volkomen verklaard.

Een kristal kan behalve translaties nog andere bewegingen (draaiingen en schuifdraaiingen) en omleggingen (spiegelingen, schuifspiegelingen en draaispiegelingen) toelaten. Alle symmetrieën van een kristal, d.w.z. alle bewegingen en omleggingen, die een oneindig kristal met zichzelf tot dekking brengen, vormen de bewegingsgroep of kristalgroep van het kristal.

Een beweging (of omlegging) wordt in recht- of scheefhoekige coordinaten voorgesteld door

$$x_j' = \sum a_{jk} x_k + r_j$$

of in matrix-schrijfwijze

$$X' = AX + R \qquad (2)$$

De inverse beweging is

$$X' = A^{-1}X - A^{-1}R$$

Elke beweging kan ontbonden worden in een draaiing (of draais spiegeling)

$$X' = AX$$

en een daaropvolgende translatie

$$X' = X + R$$

De draaiing A (we gebruiken weer dezelfde letter voor een draaiing en haar matrix) noemen we het <u>draaibestanddeel</u> van de beweging (2), de translatie R het <u>schuifbestanddeel</u>. In rechthoekige coordinaten is A een orthogonale matrix.

Twee bewegingen (A,R) en (B,S), na elkaar uitgevoerd:

$$X' = AX + R$$

$$X'' = BX' + S$$

geven weer een beweging

$$X'' = (BA)X + (BR + S)$$

Men ziet:

Het draaibestanddeel van de produktbeweging is het product BA van de draaibestanddelen der samenstellende bewegingen.

En het draaibestanddeel van de inverse beweging is het inverse A^{-1}

Uit deze twee volgt:

<u>De draaibestanddelen van een bewegingsgroep G vormen één draaiingsgroep H.</u>

"<u>Draaiingsgroep</u>" of "<u>puntgroep</u>"betekent hier steeds: groep van draaiingen (spiegelingen en draaispiegelingen inbegrepen) om een vast punt O.

Ons doel is het onderzoek van alle mogelijke kristalgroepen G, ofwel, zuiver mathematisch: <u>Het onderzoek van alle groepen G van bewegingen en omleggingen, die 3 lineair onafhankelijke translaties bevatten, maar geen willekeurig kleine verschuivingen</u>.

De weg tot dit doel leidt over 3 étappes, waarvan de eerste twee het belangrijkst zijn:

1. Eerst worden alle in aanmerking komende puntgroepen H bepaald. Wij zullen zien, dat de bij een kristalgroep G horende puntgroep H steeds <u>eindig</u> is en het kristalrooster invariant laat. Van zulke puntgroepen, die een rooster invariant laten, zijn er slechts 32. Elk van deze groepen bepaalt een <u>kristalklasse</u>. De 32 zo gevonden klassen worden in 7 kristalsystemen ingedeeld, met de traditionele namen:

monoklien, triklien,
rhomboëdrisch, tetragonaal,
hexagonaal, rhombisch, kubisch.

2. Vervolgens onderzoeken we de translatiegroep T, die in G bevat is, of, wat op hetzelfde neerkomt, het kristalrooster. Er zijn 14 typen roosters, die verschillende puntgroepen toelaten. De combinatie van telkens een rooster met een puntgroep geeft aanleiding tot 73 arithmetische kristalklassen in de zin van J.J. Burckhardt (Die Bewegungsgruppen der Kristallographie, Basel 1947).

3. Bij elk van deze arithmetische kristalklassen kan men tenslotte met een methode van Frobenius alle mogelijke bewegingsgroepen G bepalen. Zo vindt men de 230 bewegingsgroepen terug, die Schönflies en Fedorow het eerst bepaald hebben.

<u>Eerste stap: De puntgroepen H.</u>

We gaan uit van een bewegingsgroep G, beschouwen de daarin bevatte translatiegroep T en construeren het kristalrooster, door translaties $S = kU + lV + mW$ op de oorsprong O toe te passen.

Als men een translatie S met een willekeurige beweging (A,R) transformeert, komt er weer een translatie te voorschijn:

$$(A,R)(I,S)(A,R)^{-1} = (I,AS) \qquad (I = \text{Identiteit})$$

De vector van deze translatie ,AS, wordt gevonden door op de vector S de draaiing A toe te passen:

$$S' = AS.$$

Neem nu aan, dat (A,R) en (I,S) beide tot G behoren, dan moet (I,AS) ook tot G en dus tot de translatiegroep T behoren.
Of, anders gezegd: <u>Het rooster, gevormd door alle vectoren S van de translatiegroep, wordt door de draaiingen A van de groep H in zichzelf getransformmerd</u>.

Hieruit volgt vooreerst, dat de groep H eindig is. Want: Sla om O een bol, waar de basisvectoren U,V,W binnen liggen. Een draaiing transformeert U,V,W in vectoren van dezelfde lengten U',V',W', die dus weer binnen de bol liggen. Maar de bol bevat slechts een eindig aantal roosterpunten, dus is het aantal mogelijkheden van het tripel (U',V',W') eindig.

Wij gaan nu alle eindige groepen H bepalen, die een rooster in zichzelf transformeren.

x x x

KRISTALLOGRAFISCHE GROEPEN

door B.L. van der Waerden

Voordracht II, 25 October 1949

Puntgroepen in het platte vlak

Een vlakke draaiing over een hoek δ wordt in rechthoekige coordinaten voorgesteld door

$$x' = x\cos\delta - y\sin\delta$$
$$y' = x\sin\delta + y\cos\delta$$

dus door de matrix

$$D = \begin{pmatrix} \cos\delta & -\sin\delta \\ \sin\delta & \cos\delta \end{pmatrix}$$

Op complexe grondvectoren

$$W_1 = V_1 - iV_2$$
$$W_2 = V_2 + iV_2$$

wordt dezelfde draaiing voorgesteld door de matrix

$$\begin{pmatrix} e^{i\delta} & 0 \\ 0 & e^{-i\delta} \end{pmatrix}$$

Een draaiing over een hoek van 60° laat een hexagonaal rooster invariant. Kiest men roostervectoren U en V onder een hoek van 60° als grondvectoren, dan wordt de matrix van de draaiing

$$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$$

Algemeen: Een draaiing of spiegeling, die een rooster invariant laat, wordt, als men twee basisvectoren van het rooster als grondvectoren U en V kiest, door een matrix met hele getallen voorgsteld.

Bij alle coordinatentransformaties blijven invariant de determinant en het spoor van de matrix. Het spoor is de som van de diagonaalelementen. De determinant van een draaiing is 1, het spoor $2\cos\delta$.

Het spoor van een draaiing, die een rooster invariant laat, is een geheel getal, omdat immers bij geschikte keus van de grondvectoren alle diagonaalelementen gehele getallen zijn. Daar $2\cos\delta$ steeds tussen -2 en +2 ligt, zijn slechts de volgende gevallen mogelijk:

$$2\cos\delta = -2,\ -1,\ 0,\ 1,\ 2$$
$$\delta = 180^\circ,\ 120^\circ,\ 90^\circ,\ 60^\circ,\ 0^\circ$$

In een eindige draaiingsgroep is een kleinste draaiingshoek δ; alle anderen zijn er veelvouden van. Als de orde van de groep n is, is $\delta = 2\pi : n$. Als de groep een rooster invariant laat zijn slechts de waarden $n = 2, 3, 4, 6, 1$ mogelijk. Deze groepen heten cyklische groepen C_n.

Voegt men aan een cyklische groep C_n nog één spiegeling S toe, en vermenigvuldigt die met alle draaiingen $1, D, D^2, \ldots, D^n$, dan krijgt men een diedergroep C_{nv}. Deze bestaat uit alle draaiingen en spiegelingen, die een regelmatige n-hoek in zichzelf overvoeren.

Resultaat: De puntgroepen in het platte vlak zijn:

$$C_1,\ C_2,\ C_3,\ C_4,\ C_6$$

$$C_s = C_{1v},\ C_{2v},\ C_{3v},\ C_{4v},\ C_{6v}\ ,$$

= = = = =

KRISTALLOGRAFISCHE GROEPEN
door B.L. v.d. Waerden.
Voordracht III en IV.

De puntgroepen in 3 dimensies

Orthogonale transformaties zijn lineaire vectortransformaties $X' = AX$, die de lengten van vectoren en dus ook de hoeken onveranderd laten.

In het platte vlak zijn er 2 soorten orthogonale transformaties: draaiingen

$$x' = x\cos\varphi - y\sin\varphi$$
$$y' = x\sin\varphi + y\cos\varphi$$

en spiegelingen

$$x' = x$$
$$y' = -y$$

In de ruimte is er bij elke orthogonale transformatie een vector U, die òf in U òf in -U overgaat. Hieruit volgt gemakkelijk, dat er slechts 2 soorten zijn: draaiingen en draaispiegelingen.

$$x' = x\cos\varphi - y\sin\varphi$$
$$y' = x\sin\varphi + y\cos\varphi$$
$$z' = \pm z$$

Bij draaiingen is de determinant + 1, bij draaispiegelingen - 1. Het spoor is $2\cos\varphi \pm 1$. Als de groep dus een rooster invariant laat, zijn alleen draaiingen met periode 1, 2, 3, 4 of 6 mogelijk.

I. <u>De eindige groepen van draaiingen</u>. Slaan we een bol om het punt O, dan heeft elke draaiing D twee polen P en Q op de bol. Is P een pool van D, en is A een ander element van de groep H, dan is AP een pool van ADA^{-1}, immers

$$(ADA^{-1})(AP) = ADP = AP$$

De draaiingen om de as PQ vormen een cyklische groep, zeg van de orde j

$$1, D, D^2, \ldots, D^{j-1} \quad (D^j = 1).$$

Dit zijn de enige draaiingen in H, die het punt P onveranderd laten. Is A een element van H, dat punt P niet onveranderd laat, dan zullen de j draaiingen

$$A, AD, AD^2, \ldots, AD^{j-1}$$

alle de pool P in dezelfde "geconjugeerde pool" AP overvoeren. Is er nog een andere geconjugeerde pool BP, dan zullen de draaiingen

$$B, BD, BD^2, \ldots, BD^{j-1}$$

alle P in BP overvoeren. Zo kunnen we doorgaan tot we alle elementen van H gehad hebben. Zijn er n_j geconjugeerde polen P, AP, BP,..., dan is

$$h = jn_j,$$

de orde van de groep H, dus

$$n_j = \frac{h}{j}$$

Het totale aantal groepelementen behalve de 1 is (h-1). Maar het is ook

$$\frac{1}{2}\sum n_j\,(j-1) = \frac{h}{2}\sum \frac{j-1}{j}$$

gesommeerd over alle stelsels van n_j geconjugeerde polen. Want bij elke pool behoren (j-1) draaiingen behalve de 1, en elke draaiing heeft 2 polen.- Dus is

$$h \sum \frac{j-1}{j} = 2h - 2$$

$$\sum \frac{j-1}{j} = 2 - \frac{2}{h}$$

De som links kan 2 of 3 termen bevatten. Zijn er 2 termen, dan is $j_1 = j_2 = h$, en we hebben een <u>cyklische groep</u>. Voor 3 termen hebben we de volgende oplossingen:

1) $j_1 = j_2 = 2$, $j_3 = j$, $h = 2j$: <u>diëdergroepen</u>

2) $j_1 = 2$, $j_2 = 3$, $j_3 = 3$, $h = 12$: <u>tetraëdergroep</u>

3) $j_1 = 2$, $j_2 = 3$, $j_3 = 4$, $h = 24$: <u>octaëdergroep</u>

4) $j_1 = 2$, $j_2 = 3$, $j_3 = 5$, $h = 60$: <u>icosaëdergroep</u>

Als de groep een rooster invariant laat, kan 4) niet voorkomen. We hebben dan de volgende mogelijkheden:

cyklische groepen C_1, C_2, C_3, C_4, C_6

diëdergroepen D_2, D_3, D_4, D_6

de tetraëdergroep T

de octaëdergroep O.

II. <u>Groepen van draaiingen en spiegelingen</u>

Als een puntgroep H spiegelingen of draaispiegelingen bevat, dan bestaat hij voor de helft uit draaiingen. Deze draaiingen vormen een groep K. Laat men deze draaiingen onveranderd, maar vermenigvuldigt alle andere matrices uit H met -1, dan krijgt men een groep L van uitsluitend draaiingen. Het kan zijn dat L = K is, dan verkrijgt men H door aan K de inversie J toe te voegen. Het kan ook zijn, dat L tweemaal zoveel elementen bevat als K; dan verkrijgt men H door de ene helft van L, namelijk K, onveranderd te laten en de andere helft met -1 te vermenigvuldigen. Zo vindt men de volgende mogelijkheden:

Draaigroep K	Uitbr. met inversie	Uitbr. zonder inversie
C_1	C_i	C_s
C_2	C_{2h}	C_{2v}, S_4
C_3	C_{3i}	C_{3v}, C_{3h}
C_4	C_{4h}	C_{4v}
C_6	C_{6h}	C_{6v}
D_2	D_{2h}	D_{2d}
D_3	D_{3h}	D_{3d}
D_4	D_{4h}	
D_6	D_{6h}	
T	T_h	T_d
O	O_h	

Notaties: C_n = cyklisch orde n
D_n = diëdergroep orde 2n
C_s = groep voortgebracht door een spiegeling S
S_4 = " " " viertallige draai-spiegeling

Index h = horizontaal spiegelvlak
" v = vertikaal spiegelvlak
" d = diagonaal vertikaal spiegelvlak

Een diagonaalvlak halveert de hoek tussen tweetweetallige assen.

Kristalklassen behoren tot hetzelfde kristalstelsel, als ze hetzelfde rooster invariant laten.

Er zijn 7 kristalstelsels. Om deze af te leiden moeten we eerst ~~een~~ de 14 ruimtelijke kristalroosters bepalen.

Laten we met het vlakke probleem beginnen.

De vlakke roosters.

In 't platte vlak hebben we de volgende puntgroepen:

$C_1 \quad C_2 \quad C_3 \quad C_4 \quad C_6$
$C_s \quad C_{2v} \quad C_{3v} \quad C_{4v} \quad C_{6v}$

We zoeken de bijbehorende roosters. Hiertoe dienen de volgende 4 stellingen:

1. Elk rooster laat de omdraaiing C_2 toe.
2. Als de groep een spiegeling bevat, dan is het rooster ~~rech-~~ rechthoekig of rhombisch.
3. Als de groep een viertallige draaiing bevat, dan is het ~~roo-~~ rooster kwadratisch.
4. Als de groep een drietallige draaiing bevat, dan is het rooster hexagonaal.

Gaan we nu omgekeerd van het rooster uit en zoeken de bijbehorende groepen, dan vinden we:

1) bij een algemeen rooster de groepen C_1 en C_2
2) " " rechthoekig of rhombisch rooster C_s en C_{2v}
3) " " kwadratisch rooster C_4 en C_{4v}
4) " " hexagonaal rooster C_3, C_6, C_{3v} en C_{6v}

Er zijn dus 4 kristalstelsels, maar 5 soorten roosters. Bij elk rooster behoort een grootste puntgroep, die het rooster invariant laat: de holoëdrie van het kristalstelsel. Dit zijn de groepen C_2, C_{2v}, C_{4v} en C_{6v}. Ondergroepen van de halve orde heten hemiëdrieën, van een kwart van de orde tetartoëdrieën.

KRISTALLOGRAFISCHE GROEPEN

door B.L. v.d. Waarden.

Laatste 2 voordrachten op 30 Nov. en 13 Dec. 1949.

De 14 ruimtelijke roosters.

We bepalen nu de roosters, behorende bij de verschillende puntgroepen.

Daar elk rooster de inversie toelaat, behoeven we alleen de groepen met inverse te beschouwen. Deze zijn:

C_i, C_{2h}, C_{3i}, C_{4h}, C_{6h}

D_{2h}, D_{3d}, D_{4h}, D_{6h}, T_h en O_h.

Bij C_i behoort een willekeurig rooster Γ_t (t = triklien). Verder onderscheiden we 5 gevallen A-E:

Geval A. De groep bevat een omdraaiing.

Laat $\underline{b}$ en $\underline{c}$ roostervectoren zijn in verschillende vlakken door de as van de omdraaiing D. Dan liggen $D\underline{b}-\underline{b}$ en $D\underline{c}-\underline{c}$ in het vlak π door O loodrecht op de as. Dus is π een roostervlak. We kunnen de eerste twee basisvectoren $\underline{u}$ en $\underline{v}$ in π kiezen, de derde $\underline{w}$ erbuiten. Laat $\underline{z}$ de projectie van $\underline{w}$ op π zijn. Dan is

$$D\underline{w}-\underline{w}=\underline{z}-(-\underline{z})=2\underline{z}=m\underline{u}+n\underline{v}$$

$$\underline{z}=\tfrac{1}{2}m\underline{u}+\tfrac{1}{2}n\underline{v}$$

Dit geeft 2 gevallen:

1) $\underline{z}=0$, dus $\underline{w}$ in de as $\perp\pi$: enkelvoudig monoklien rooster Γ_m

2) $\underline{z}=\frac{1}{2}\underline{v}$, vlak-gecentreerd monoklien rooster Γ_m' .

De holoëdrie van het rooster is in beide gevallen de groep C_{2h}.

Geval B. De groep bevat een draaiing van de orde 4.

Als in geval A is er een roostervlak π loodrecht op de as van de draaiing. Het rooster in dit vlak is quadratisch: $\underline{u}$ en $\underline{v}$ zijn loodrecht en even lang. Voor $\underline{z}$ vindt men 3 gevallen:

1) $\underline{z}=0$, dus $\underline{w}$ in de as $\perp\pi$: enkelvoudig tetragonaal rooster

2) $\underline{z}=\frac{1}{2}\underline{u}+\frac{1}{2}\underline{v}$: ruimtelijk gecentreerd tetragonaal rooster Γ_q'

3) $\underline{z}=\frac{1}{2}\underline{u}$ of $\frac{1}{2}\underline{v}$: onmogelijk.

De holoëdrie van het rooster is in geval 1) en 2) de groep D_{4h}.

Geval C. De groep bevat een draaiing van de orde 3.

Zij $\underline{b}$ een roostervector, niet in de as van de draaiing D. Dan vormen de uiteinden van de vectoren $\underline{b}$, $D\underline{b}$ en $D^2\underline{b}$ een gelijkzijdige driehoek in een vlak π loodrecht op de as van D. In dit vlak π heeft men een hexagonaal rooster, bepaald door 2 basisvectoren $\underline{u}$ en $D\underline{u}=\underline{v}$, die een hoek van 120° insluiten. Is $\underline{w}$ de derde basisvector en $\underline{z}$ zijn projectie op Π, dan kunnen we het altijd zo inrichten dat $\underline{z}$ of nul is òf binnen het parallelogram van $\underline{u}$ en $\underline{v}$ valt, dus in elk geval $|\underline{z}|<1$. Nu is $D^2\underline{w}-D\underline{w}=D^2\underline{z}-D\underline{z}$ een roostervector, loodrecht op $\underline{z}$, met een lengte $|\underline{z}|\sqrt{3}<\sqrt{3}$. Nu zijn er slechts 7 roostervectoren met lengte $<\sqrt{3}$, nl. de nulvector en de 6 vectoren $\pm\underline{u}$, $\pm D\underline{u}$ en $\pm D^2\underline{u}$ van de lengte 1, die hoeken van 60° met elkaar maken. Dus moet $\underline{z}$ òf nul zijn, òf de lengte $\frac{1}{\sqrt{3}}$ hebben en loodrecht op één van deze 6 vectoren staan. Zo vinden we 2 gevallen:

1) $\underline{z}=0$, dus $\underline{w}\perp\Pi$: <u>hexagonaal rooster</u> Γ_h.
2) $\underline{z}\perp\underline{u}$, lengte $\frac{1}{\sqrt{3}}$: rhomboedrisch rooster Γ_{rh}.

In het eerste geval is de holoëdrie van het rooster de groep C_{6h}. In het tweede geval ligt het uiteinde van $\underline{w}$ loodrecht boven het middelpunt van één der gelijkzijdige driehoeken gevormd door de roostervectoren in Π. Het rooster laat behalve de groep C_{3i} ook nog de diagonale spiegeling t.o.v. het vlak $\perp\underline{u}$ toe; de holoëdrie is dus D_{3d}.

<u>Geval D.</u> <u>De groep omvat de viergroep</u> D_2.

De viergroep bestaat uit de omdraaiingen om drie onderling loodrechte assen. Op elk van de 3 vlakken Π door 2 van die assen kan men de beschouwingen van geval A toepassen. Zo vindt men 4 gevallen:

1) $\underline{u}$, $\underline{v}$, $\underline{w}$ loodrecht: <u>enkelvoudig rhombisch rooster</u> Γ_r
2) <u>in één vlak gecentreerd rhombisch rooster</u> Γ_r'
3) <u>in alle vlakken gecentreerd rhombisch rooster</u> Γ_r''
4) <u>ruimtelijk gecentreerd rhombisch rooster</u> Γ_r'''.

De holoëdrie is in alle gevallen D_{2h}.

<u>Geval E.</u> <u>De groep omvat de tetraëdergroep</u> T.

De tetraëdergroep omvat de viergroep, dus hebben we weer dezelfde 4 gevallen als onder D. Maar de tetraëdergroep bevat ook een draaiing van de orde 3, die de 3 assen cyclisch verwisselt. Dus moeten de 3 ribben van het (al of niet gecentreerde) blok even lang zijn, en geval 2) kan niet voorkomen, Dus hebben we 3 gevallen:

1) 3 loodrechte eenheidsvectoren $\underline{u}$, $\underline{v}$, $\underline{w}$: <u>enkelvoudig kubisch rooster</u> Γ_c
2) <u>ruimtelijk gecentreerd kubisch rooster</u> Γ_c'
3) <u>in alle vlakken gecentreerd kubisch rooster</u> Γ_c''

De holoëdrie van het rooster is in alle drie gevallen de octaëdergroep met inversie O_h.

Let men alleen op de holoëdrie dan vindt men de bekende 7 kristalstelsels:

1. <u>Triklien stelsel</u>. Holoëdrie C_i . Rooster Γ_t .
   Hemiëdrie C_1 .
2. <u>Monoklein stelsel</u>. Holoëdrie C_{2h} . Roosters Γ_m , Γ_m' .
   Hemiëdrieën C_s en C_2 .
3. <u>Rhomboëdrisch stelsel</u>. Holoëdrie D_{3d} . Rooster Γ_{rh} .
   Hemiëdrieën C_{3i}, C_{3v}, D_3 .
   Tetartoëdrie C_3 .
4. <u>Tetragonaal stelsel</u>. Holoëdrie D_{4h} . Roosters Γ_q , Γ_q' .
   Hemiëdrieën D_{2h}, C_{4h}, C_{4v}, D_4 .
   Tetartoëdrieën C_4 , S_4 .
5. <u>Hexagonaal stelsel</u>. Holoëdrie D_{6h} . Rooster Γ_h .
   Hemiëdrieën C_{6h}, C_{6v}, D_6 , D_{3h} .
   Tetartoëdrieën C_6 , C_{3h}.
6. <u>Rhombisch stelsel</u>. Holoëdrie D_{2h} . Roosters Γ_v , Γ_v' , Γ_v'' , Γ_v''' .
   Hemiëdrieën D_2 , C_{2v} .
7. <u>Kubisch stelsel</u>. Holoëdrie O_h . Roosters Γ_c , Γ_c' , Γ_c'' .
   Hemiëdrieën T_h , T_d , O .
   Tetartoëdrie T .

<u>De arithmetische kristalklassen</u>.

Kiest men bij een puntgroep een rooster, dan worden de draaiingen en spiegelingen van de puntgroep op de basisvectoren van het rooster door matrices van gehele getallen voorgesteld. Zo'n eindige groep van arithmetische matrices heet een <u>arithmetische kristalklasse</u>. Twee zulke groepen heten <u>arithmetisch aequivalent</u>, als men, zonder het rooster te veranderen, door een andere keuze van basisvectoren het ene stel matrices in het andere kan doen overgaan.

Er zijn 73 arithmetische klassen. Men vindt ze, door bij elk van de 32 puntgroepen telkens een bijbehorend rooster te kiezen.

<u>De 230 ruimtegroepen</u>.

Onze analyse bracht 2 hoofdbestanddelen van een ruimtegroep $\mathcal{G}$ aan het licht: een <u>puntgroep</u>, bestaande uit de rotatiebestanddelen en een <u>rooster</u>, bestaande uit de translaties in $\mathcal{G}$. Het aantal mogelijke combinaties van een puntgroep met een rooster was 73.

Nu komt de synthese:

<u>Hoe vinden we bij een gegeven puntgroep met rooster alle ruimtegroepen?</u>

Een ruimtegroep G bestaat uit bewegingen $(A,\underline{a})$, samengesteld uit een rotatie A en een translatievector $\underline{a}$:

$$X' = AX + \underline{a}$$

Er zijn een eindig aantal A: de elementen $A_1,\ldots,A_n$ van de puntgroep. Bij elke A kunnen we één beweging $(A,\underline{a})$ uitkiezen. Alle andere bewegingen $(A,\underline{a}+\underline{g})$ met hetzelfde rotatiebestanddeel A ontstaan uit $(A,\underline{a})$, door bij $\underline{a}$ alle mogelijke roostervectoren $\underline{g}$ op te tellen. De hele groep G wordt dus (bij gegeven rooster) bepaald door de uitgekozen bewegingen $(A_1,\underline{a}_1),\ldots,(A_n,\underline{a}_n)$.

Laat nu A en B twee matrices uit de puntgroep zijn, en

(1) $\qquad AB = C.$

Dan is $(A,\underline{a}).(B,\underline{b})$ een beweging met rotatiebestanddeel $AB = C$ en translatiebestanddeel $A\underline{b} + \underline{a}$. Dit product moet tot groep G behoren, dus moet

(2) $\qquad A\underline{b} + \underline{a} = \underline{c} + \underline{g}$

zijn, waarin $\underline{g}$ een roostervector is. Men noemt (2) de <u>voorwaarden van Frobenius</u>.

Voor $A = E$, $B = C$ volgt uit (2) $\underline{e} = \underline{g}$. Men kan dus bij E altijd $\underline{e} = 0$ kiezen.

Als A vastgehouden wordt en B de puntgroep doorloopt, dan doorloopt volgens (1) ook C de hele puntgroep. Telt men alle voorwaarden (2) op, dan komt er

(3) $\qquad A\sum\underline{b} + n\underline{a} = \sum\underline{c} + \sum\underline{g}$

Stel nu

$$\sum\underline{b} = \sum\underline{c} = n.\underline{u}$$

en

$$\sum\underline{g} = \underline{h}$$

dan wordt (3) na deling door n

$$A\underline{u} + a = \underline{u} + \frac{1}{n}\underline{h}$$

d.w.z. <u>de beweging (A,a) voert het punt</u> $\underline{u}$ <u>over in zichzelf plus</u> $\frac{1}{n}$ <u>van een roostervector</u>.

Kiest men nu $\underline{u}$ als nieuwe oorsprong van coordinaten, dan wordt het translatiebestanddeel van $\underline{A}$ een n-de van een roostervector. Trekt men hier nog een gehele roostervector van af, wat altijd mag, dan blijven er voor $\frac{1}{n}\underline{h}$ slechts n^3 mogelijkheden over. Dit geldt voor elk van de rotaties $A = A_1,A_2,\ldots,A_n$, dus:

<u>Bij elke arithmetische kristalklasse behoort slechts een eindig aantal ruimtegroepen.</u>

Men kan het rekenwerk belangrijk verkorten, door niet alle $(A,\underline{a})$ willekeurig te kiezen, maar alleen enkele zoals $(A,\underline{a})$ en $(B,\underline{b})$, zodanig dat A en B tezamen de puntgroep voortbrengen. Door machtverheffen en vermenigvuldigen vindt men dan alle bewegingen: $(A,\underline{a})^2$, $(A,\underline{a}).(B,\underline{b})$, etc. Daarna gaat men na, hoe $\underline{a}$ en $\underline{b}$ gekozen moeten worden om aan de voorwaarden van Frobenius te voldoen. Tenslotte zoekt men uit, welke van de gevonden ruimtegroepen equivalent zijn, d.w.z. alleen in de keuze van de coordinaten verschillen. Bv. bij een verschuiving van de oorsprong naar het punt $\underline{s}$ gaat $(A,\underline{a})$ over in $(A,\underline{a}')$ met

(4) $\qquad \underline{a} - \underline{a}' = \underline{s} - A\underline{s}.$

Tussen twee zulke oplossingen behoeft men dus geen verschil te maken.

Voorbeeld 1. Puntgroep C_2, rooster Γ_{m}

Voortbrengende draaiing $A(x,y,z) = (-x,-y,z)$. Voorw. van Frobenius:

$$A\underline{a} + \underline{a} = 0 + \underline{g}$$

Stel $\underline{a} = (a,b,c)$, dan wordt $A\underline{a} = (-a,-b,c)$, dus luidt de voorwaarde:

$$(0,0,2c) = \text{geheel}$$

Dus zijn a en b willekeurig, $c = 0$ of $1/2$.

(4) luidt, als $s = (x,y,z)$ gesteld wordt

$$a - a' = 2x$$
$$b - b' = 2y$$
$$c - c' = 0$$

dus kan $a' = b' = 0$ gekozen worden. Dus 2 groepen: C_2^1 ($c = 0$) en C_2^2 ($c = 1/2$). Alleen de eerste bevat een draaiing.

Voorbeeld 2. Puntgroep C_3, rooster Γ_{rh}

Voortbrengende draaiing:

$$A(x,y,z) = (z,x,y)$$
$$(A,\underline{a})^2 = (A^2, A\underline{a} + \underline{a}) = (B,b)$$

Voorwaarde van Frobenius:

$$A\underline{b} + \underline{a} = \underline{g}$$
$$A(A\underline{a} + \underline{a}) + \underline{a} = \underline{g}$$
$$(A^2 + A + 1)\underline{a} = \underline{g}$$

Stel $\underline{a} = (a,b,c)$, dan vindt men

$$a + b + c = \text{geheel, bv. } a + b + c = 0$$

(4) luidt, als $\underline{s} = (x,y,z)$ gesteld wordt,

$$a - a' = x - z$$
$$b - b' = y - x$$
$$c - c' = z - y$$

Deze vergelijkingen zijn oplosbaar met $a' = b' = c' = 0$ (kies bv. $x = 0$, $y = b$, $z = -a$). Dus is er slechts 1 groep C_3^4.

x x x