

En studie i symmetrigrupper

med fördjupning i rymdgrupp nr. 53

Uppsats för
Kandidatexamen
i naturvetenskaper

Thomas Sandberg
Åbo Akademi
sommaren 2000

Förord

Mitt intresse för symmetri i kemin har gått en lång väg, innan det mognat och slutligen kulminerat i denna uppsats. Här följer en kort resumé...

Allt fick sin början i professor Matti Hotokkas kurs Molekylmodellering, som jag gick under mitt första studieår, våren 1998. I denna kurs behandlas bl. a. symmetri i kemin, alltså i stort sett det som denna uppsats omfattar dock med begränsning till punktgruppernas teori. Men i en gulnäbbs hjärna är sällan någonting självklart så idén fick gro i ett år till.

Våren 1999 inledde jag mina ämnesstudier i matematik med lektor Reino Vainios kurs Algebra B. Knappt hälften av denna kurs omfattar gruppteori, dock ur ett matematiskt perspektiv och med ytterst få tillämpningar på naturvetenskap. Men det var i alla fall under denna kurs jag blev övertygad om att detta var mitt gebit och jag kände ett brinnande intresse för att kombinera mina två favoritämnen matematik och kemi med gruppteori som brygga.

Min handledare för denna uppsats har varit professor Matti Hotokka på Laboratoriet för Kvantkemi och molekylär spektrometri, Institutionen för Fysikalisk kemi på Åbo Akademi.

Ett extra tack riktas till Niklas Hagström på KTF/data för hjälp med scanning och bearbetning av figurer och tabeller.

1. INLEDNING	4
1.1 Symmetri	4
1.2 Grupper	4
1.3 Kristallografi.....	4
2. GRUPPER	5
2.1 Definitioner och exempel	5
2.2 Övriga definitioner (enl. källa 4).....	6
3. SYMMETRI	7
3.1 Ändliga symmetrigrupper	7
3.2 Oändliga tvådimensionella symmetrigrupper	8
3.3 Om kristallografiska grupper	9
4. PUNKTGRUPPER	11
4.1 Symmetrioperationerna och -elementen	11
4.2 Punktgrupperna	12
4.3 Systematisk klassificering	13
5. RYMDGRUPPER.....	15
5.1 Translationsgitter	15
5.1.1 Primitiv cell och Wigner-Seitz cell.....	15
5.1.2 De 14 Bravais-gittern	16
5.1.3 Punkt- och rymdgrupper.....	17
5.2 Den internationella notationen.....	19
5.2.1 Bestämning av några rymdgrupper.....	19
5.2.2 Rymdgrupp nr. 53.....	20
6. KÄLLOR	23
7. ÖVRIG LITTERATUR.....	24

1. Inledning

1.1 Symmetri

I naturen finner vi otaliga exempel på symmetri. De flesta djur har bilateral symmetri, d.v.s. de innehåller ett symmetriplan, som delar djuret i två delar, vilka är spegelbilder av varandra. Det vanligaste antalet symmetriplan hos blommor är fem.

Symmetri förekommer allmänt inom bl. a. poesi, arkitektur, musik och självfallet målningar och design. På 540-talet f. Kr. hade Pythagoras' samhälle en teori om jordens uppkomst, vilken utgick ifrån reguljära geometriska figurer. För ytterligare exempel på symmetri i vardagslivet samt en historisk översikt av gruppteorin, se Källa 2.

Symmetriska mönster, t.ex. på tapeter eller forntida vaser, är uppbyggda utgående från en **grundkomponent (enhetscell)**. Genom att upprepa denna grundkomponent via lämpliga kombinationer av **rotation, translation och reflektion (spegling)** kan hela planet fyllas utan överlappningar. Beroende på hurdana kombinationer som behövs för att bygga upp mönstren, kan vi dela in dessa i olika "symmetrityper". Det visar sig att det finns exakt 17 olika symmetrityper av mönster som fyller planet. Fig. 5 i kapitel 3.2 visar ett exempel av varje typ.

1.2 Grupper

Grovt sett är en grupp en **mängd** av element som kan kombineras genom en viss **operation** såsom addition eller multiplikation, vilken lyder under vissa bestämda regler liksom dem som gäller för vanlig addition av tal. Men elementen kan vara något annat än tal och operationen någon annan än de vanliga aritmetiska operationerna. Exempelvis är elementen för att studera symmetrier bl.a. rotationer, translationer och reflektioner.

1.3 Kristallografi

Låt oss i fallet med symmetrityper övergå från två till tre dimensioner. Ett enkelt exempel här är förflyttning av en kub i riktningar vinkelrätt mot dess sidor. I jämförelse med de 17 olika symmetrityperna av mönster som fyller planet finns det hela 230 olika sorts symmetrier för figurer som fyller den tredimensionella rymden. Här kommer vi över på en tillämpning av gruppteori inom naturvetenskap, nämligen klassificering av **kristaller** enligt symmetrityp.

En kristalls symmetrityp är ett mått på det regelbundna mönster, enligt vilket atom- eller molekylkomponenterna arrangerar sig. Fastän detta mönster är en inre egenskap hos kristallen, som kräver röntgentekniker för analys, är symmetrin ofta uppenbar av kristallens yttre drag.

2. Grupper

2.1 Definitioner och exempel

En **kompositionsregel** \otimes på en mängd G är en entydigt definierad operation som är sluten på G och som tillordnar varje par av element $a, b \in G$ ett tredje element $a \otimes b \in G$, d.v.s.

$$\forall a, b \in G \quad \exists! a \otimes b \in G.$$

En **grupp** (G, \otimes) är en mängd G försedd med en kompositionsregel \otimes sådan att följande gäller:

$$\begin{aligned} \forall a, b, c \in G \quad a \otimes (b \otimes c) &= (a \otimes b) \otimes c && \text{associationslagen} \\ \exists e \in G: \forall a \in G \quad a \otimes e = a \quad \wedge \quad e \otimes a = a &&& \text{neutralt element, } e \\ \forall a \in G \quad \exists a^{-1} \in G: \quad a \otimes a^{-1} = e \quad \wedge \quad a^{-1} \otimes a = e &&& \text{inverst element, } a^{-1} \end{aligned}$$

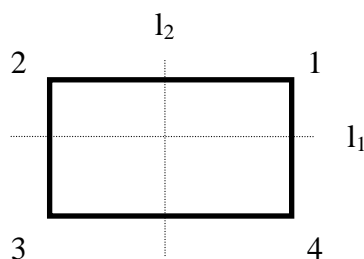
En kompositionsregel \otimes på en mängd G kallas **kommutativ** eller **abelsk**

$$\Leftrightarrow \quad \forall a, b \in G \quad a \otimes b = b \otimes a$$

Sats 1: Låt (G, \otimes) vara en grupp och $a, b \in G$. Då gäller:

$$(a \otimes b)^{-1} = b^{-1} \otimes a^{-1}$$

Exempel 1 I fig. 1 ses en rektangel som inte är en kvadrat:



Figur 1

Följande kongruensavbildningar (symmetrioperationer) överför rektangeln på sig själv:

- v_1 = den identiska avbildningen
- v_2 = rotation π kring mittpunkten
- v_3 = spegling i l_1
- v_4 = spegling i l_2

Om mängden $V = \{v_1, v_2, v_3, v_4\}$ och operationen \circ är sammansättning av elementen i V , ses lätt att (V, \circ) är en grupp, nämligen rektangelns symmetri grupp, även känd som Klein's Vierergruppe. Nedan ses **kompositionstabellen** för denna grupp:

Tabell 1. Kompositionstabell för gruppen (V, \circ) :

O	V ₁	V ₂	V ₃	V ₄
V ₁	V ₁	V ₂	V ₃	V ₄
V ₂	V ₂	V ₁	V ₄	V ₃
V ₃	V ₃	V ₄	V ₁	V ₂
V ₄	V ₄	V ₃	V ₂	V ₁

Gruppens G **ordning** är antalet element i gruppen och betecknas $\#G$ eller $|G|$,
t. ex. $|(V, \circ)| = 4$.

Två ändliga grupper (G, \otimes) och $(H, *)$ är **isomorfa** (betecknas $G \cong H$)
 $\Leftrightarrow G$ och H kan överföras på samma kompositionstabell.

Låt (G, \otimes) och $(H, \#)$ vara grupper. En **isomorfism** φ från G till H är en bijektiv
(d.v.s. surjektiv och injektiv) avbildning $\varphi: G \rightarrow H$ som bevarar (preserverar)
strukturen, d.v.s.

$$\varphi(a \otimes b) = \varphi(a) \# \varphi(b) \quad \forall a, b \in G$$

Det finns exakt 2 icke-isomorfa grupper av ordning 4. Den ena är Klein's Vierergruppe.

Låt (G, \otimes) vara en grupp och $S \subseteq G$. S är en **undergrupp** till $G \Leftrightarrow (S, \otimes)$ är en grupp.

Sats 2 (Lagrange): Om H är undergrupp till en ändlig grupp G , så är $|H|$ en faktor i $|G|$.

2.2 Övriga definitioner (enl. källa 4)

De element som överspanner en grupp kallas **generatorer**.

En grupp som överspanns av en enda generator är **cyklisk**.

Låt elementen a och $b \in$ gruppen G . Då är elementet c :

$$c = a^{-1} \otimes b \otimes a$$

b :s **konjugatelement** med avseende på a .

En **klass** utgörs av alla med varandra konjugerade element i gruppen G .

3. Symmetri

I detta kapitel behandlas symmetri allmänt, medan kapitlen 4 och 5 omfattar gruppteoretiska tillämpningar uttryckligen inom naturvetenskapen. Begrepp som förekommer i exempel och satser i detta kapitel definieras utförligt i kapitlen 4 och 5.

3.1 Ändliga symmetrigrupper

De operationer som lämnar en plan eller en tredimensionell figur oförändrad (invariant) bildar en grupp, figurens **symmetrigrupp**. Detta sågs för en plan figur i exempel 1 i kapitel 2.

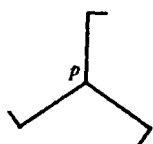
Låt oss introducera följande två klasser av grupper:

Gruppen C_n är cyklisk av ordning n och består av rotationer $k(2\pi/n)$, $0 < k < n$ medsols kring en fix punkt p .

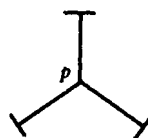
Gruppen D_n har ordningen $2n$ och innehåller elementen i C_n tillsammans med reflektioner i n linjer, vilka skär varandra i p och delar planet i $2n$ lika stora sektorer. Grupperna D_n kallas **diedriska grupper**.

Exempel 2 Figur 2:s grupp är cyklisk av ordning 3. Den består av den identiska avbildningen samt rotation $\pi/3$ och $2\pi/3$ medsols. Denna grupp kallas C_3 .

Exempel 3 Figur 3:s grupp har ordningen 6. Den innehåller gruppen i ex. 2 som undergrupp samt 3 reflektioner, en i var och en av tre linjer som skär varandra i p . Denna grupp kallas D_3 .



Figur 2 (källa 1)



Figur 3 (källa 1)

Sats 3: En ändlig symmetrigrupp av en tvådimensionell figur är antingen en cyklisk grupp C_n eller en diedrisk grupp D_n . För bevis, se källa 1.

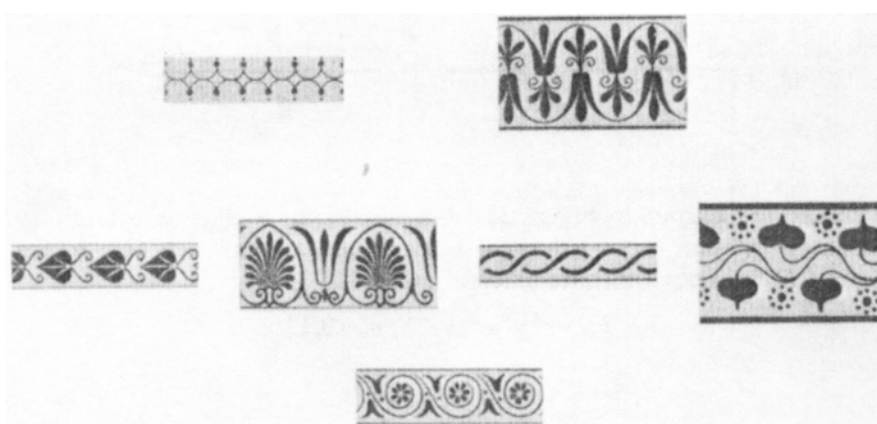
Sats 4: En ändlig rotationsgrupp av en tredimensionell figur är antingen en cyklisk grupp, en diedrisk grupp, den tetraedriska gruppen, den oktaedriska gruppen eller den ikosaedriska gruppen.

De i sats 4 nämnda grupperna definieras i kapitel 4.2.

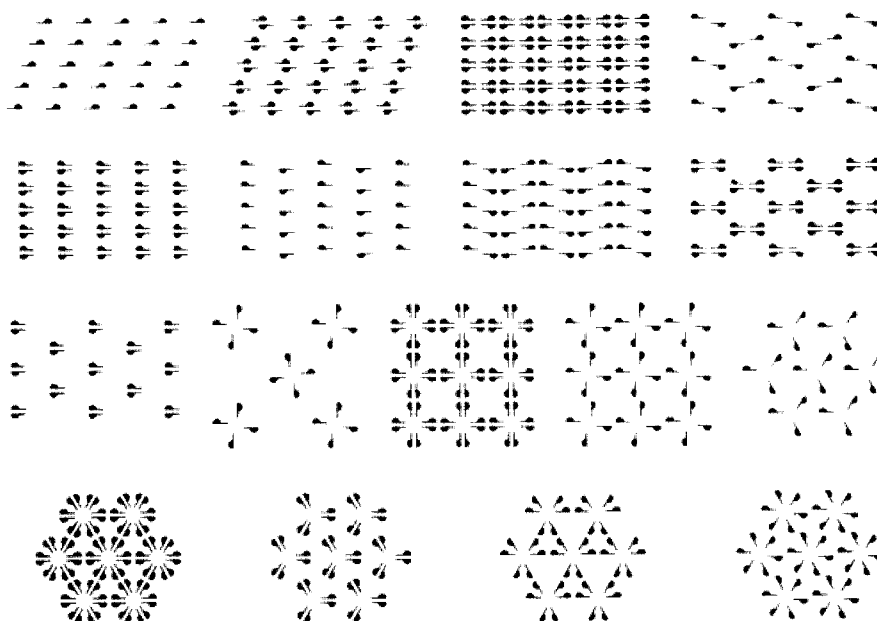
3.2 Oändliga tvådimensionella symmetrigrupper

Om mönstren på tapeter eller dekorativa bårder upprepas oändligt många gånger fås figurer, vars symmetrigrupper innehåller translationer och kan indelas i två klasser. Grupperna i den ena klassen lämnar en linje invariant, medan grupperna i den andra inte gör det. Grupperna i den förstnämnda klassen kallas **frisgrupper**. Det finns totalt sju frisgrupper. Figur 4 ger ett exempel på vart och ett av dessa sju mönster, alla tagna från grekiska vaser.

Det finns 17 grupper som inte lämnar en linje invariant. Figur 5 ger ett mönster motsvarande var och en av dessa grupper. Dessa 17 grupper diskuteras i kapitel 3.3.



Figur 4 (källa 1)



Figur 5 (källa 1)

3.3 Om kristallografiska grupper

En av de intressantaste tillämpningarna av grupper utanför matematiken är inom kristallografin. Till grund för denna tillämpning ligger 32 ändliga (tredimensionella) symmetrigrupper, kända som de **kristallografiska punktgrupperna** och 230 oändliga symmetrigrupper, kända som de **kristallografiska rymdgrupperna**, vilka kan konstrueras från translationsgrupper och de 32 kristallografiska punktgrupperna.

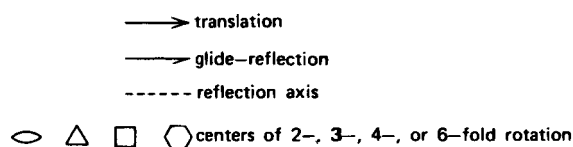
Vi börjar med ett tvådimensionellt problem: Försök fylla planet med kongruenta månghörningar utan överlappningar annanstans än längs deras sidor. Det visar sig att 3, 4 och 6 är de enda värden på n , för vilka det finns en lösning med reguljära n -hörningar.

Låt oss nu förfina problemet genom att kräva att de kongruenta månghörningar som behövs för att fylla planet må vara de som erhålls genom att applicera operationer i någon grupp på en ensam månghörning. Denna månghörning kallas **enhetscellen** för motsvarande grupp. I fallet med kvadrater ($n = 4$) räcker det med translationer i riktningar vinkelrätt mot dess sidor och för reguljära hexagoner med translationer i riktningar som korsar varandra i 60° :s vinklar. För liksidiga trianglar behövs samma translationer som för hexagonerna men därtill antingen rotationer eller reflektioner.

Faktum är, att det endast finns 17 grupper som uppkommer på detta sätt. Dessa är de **tvådimensionella kristallografiska grupperna** och det visar sig att dessa är de symmetrigrupper (för plana figurer) som varken lämnar en punkt eller en linje invariant. De är alltså grupperna för mönstren i fig. 5. (Var och en av de ändliga grupperna i kapitel 3.1 lämnar en punkt invariant och var och en av frisgrupperna i kapitel 3.2 lämnar en linje invariant.)

Figur 6 (källa 1, se nästa sida) består av diagram som hänför sig till var och en av de 17 grupperna. Dessa diagram ger följande information:

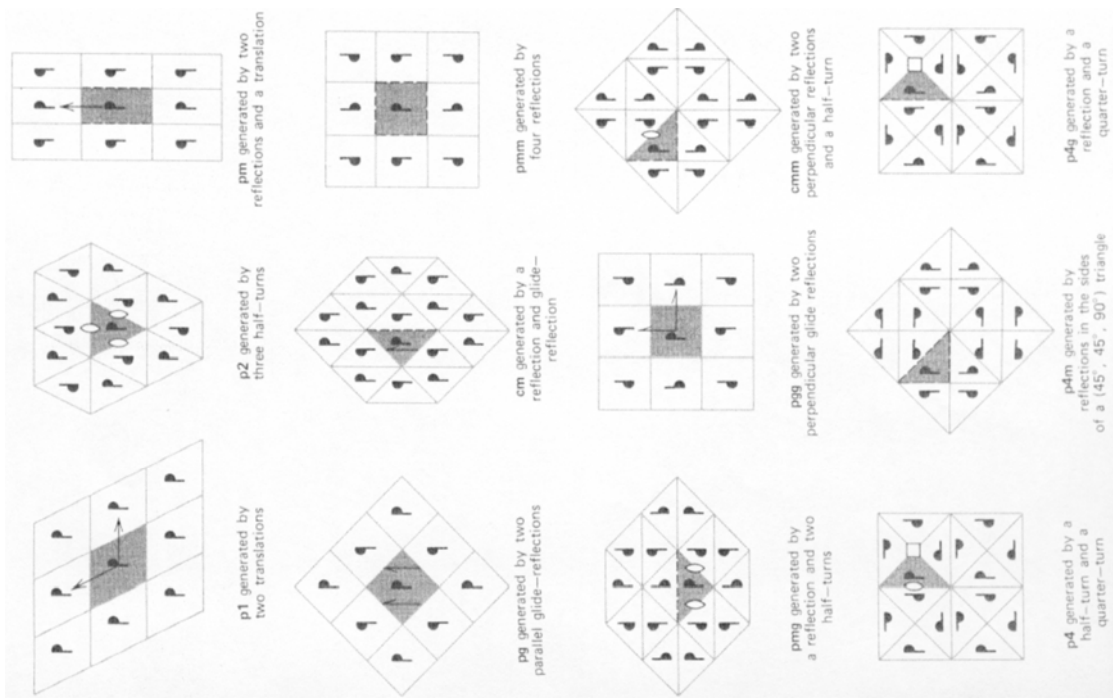
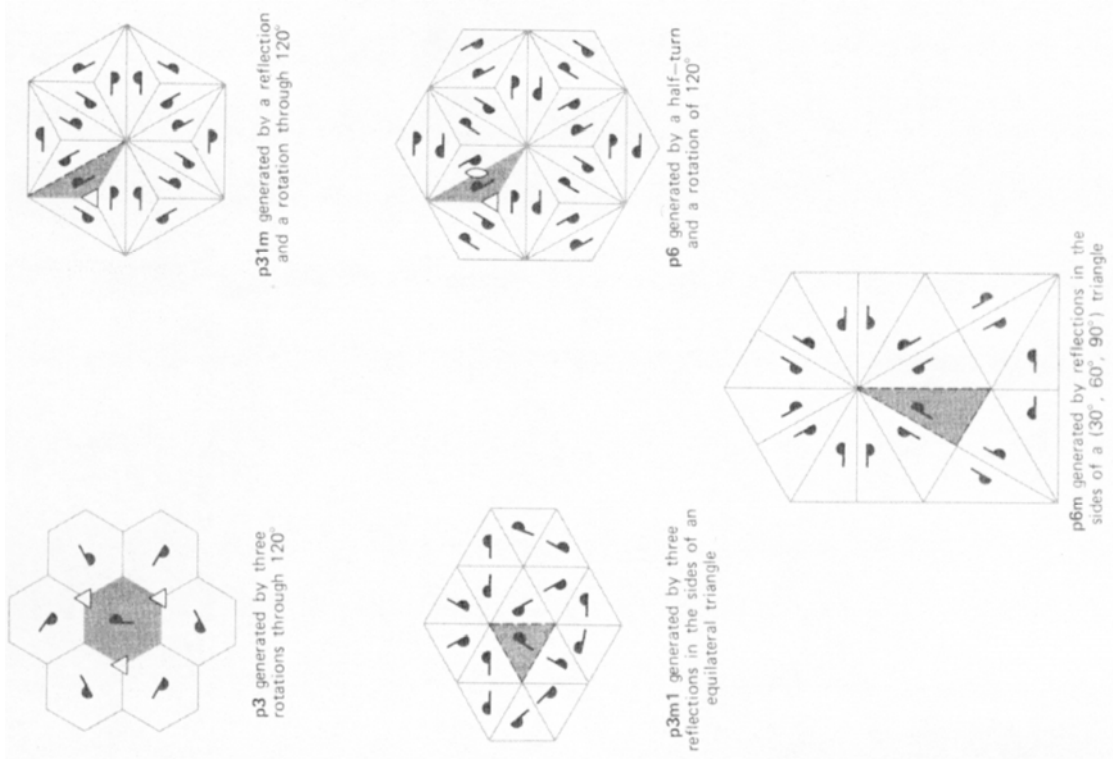
1. Den skuggade ytan är enhetscellen.
2. Gruppens generatorer ges enligt följande schema:



Notationen **p1**, **p2**, **o.s.v.** för grupperna förklaras närmare i kapitlen 4 och 5 liksom även de **tredimensionella kristallografiska** (punkt- och rymd-) **grupperna**.

Beviset att det finns endast 230 kristallografiska rymdgrupper är självfallet inte enkelt. En begränsande faktor är följande sats som bevisas i källa 1:

Sats 5 (Den kristallografiska restriktionen): Varje icke-trivial rotation i en två- eller tredimensionell kristallografisk punktgrupp har ordningen 2, 3, 4 eller 6.



Figur 6

4. Punktgrupper

4.1 Symmetrioperationerna och -elementen

En **symmetrioperation** är en permutation (omordning) av en kropps samtliga punkter, sådan att den nya konfigurationen inte kan urskiljas från den ursprungliga, efter att permutationen utförts.

Ett **symmetrielement** är en geometrisk enhet såsom en linje, ett plan eller en punkt, med avseende på vilken symmetrioperationen utförs.

I molekyler kan följande 5 symmetrioperationer existera: **den identiska operationen, rotationer, speglingar, rotationsspeglings och inversion**. I kristaller förekommer därtill **translationer**, vilka behandlas i kapitel 5. Tabell 2 (källa 2, se nedan) ger symmetrioperationerna med respektive symmetrielement och Schönflies-symbol:

Tabell 2. Symmetrioperationer och -element

<u>Symmetrioperation (symbol)</u>	<u>Symmetrielement (symbol)</u>
Ingen förändring (E)	Identitet (E)
Rotation $2\pi/n$ kring en symmetriaxel (C_n)	En n -faldig rotationsaxel (C_n)
Spegling i ett symmetriplan vinkelrätt mot huvudaxeln (se def. under tab. 2) (σ_h)	Ett symmetriplan vinkelrätt mot huvudaxeln (σ_h , horisontell spegling)
Spegling i ett symmetriplan innehållande huvudaxeln (σ_v)	Ett symmetriplan innehållande huvudaxeln (σ_v , vertikal spegling)
Spegling i ett symmetriplan innehållande huvudaxeln och tudelande vinkeln mellan två 2-faldiga symmetriaxlar, vilka ligger vinkelrätt mot huvudaxeln (σ_d)	Ett symmetriplan innehållande huvudaxeln och tudelande vinkeln mellan två 2-faldiga symmetriaxlar, vilka ligger vinkelrätt mot huvudaxeln (σ_d , diedrisk spegling)
Rotation $2\pi/n$ kring en axel följd av reflektion i ett plan vinkelrätt mot denna axel (S_n)	En n -faldig alternerande axel (S_n)
Inversion i ett symmetricentrum (<i>i</i>)	Ett symmetricentrum (<i>i</i>)

En molekyls **huvudaxel** är den rotationsaxel som har den högsta symmetrin, d.v.s. det största n -värdet. Ibland har flera axlar samma n -värde och en huvudaxel kan då inte entydigt utses.

Förutom Schönflies-symbolerna används bl.a. inom kristallografin (se kap. 5) **de internationella symbolerna** eller **Hermann-Mauguin symbolerna**:

n = rotation	(identitet: 1)
m = spegling	(mirrorplane)
\bar{n} = rotationsspegling	(inversion: $\bar{2}$)

4.2 Punktgrupperna

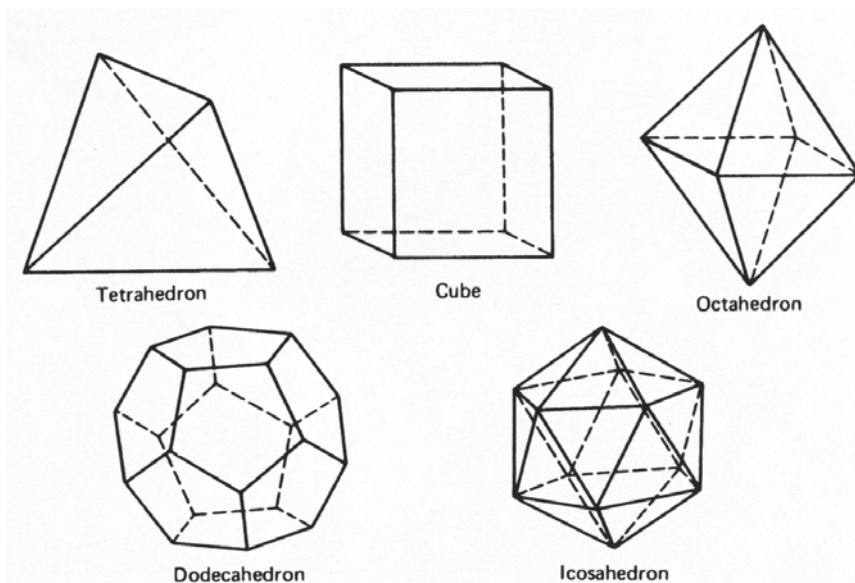
En tredimensionell **punktgrupp** är en grupp av symmetrioperationer, vilka opererar på en punkt O (och därför håller O fix), och vilka lämnar alla avstånd och vinklar invarianta i en tredimensionell rymd.

Om en grupp innehåller alla möjliga rotationer samt produkter av dessa och inversion, kallas den för den tredimensionella **rotationsgruppen**. Sats 4 i kap. 3.1 ger samtliga ändliga rotationsgrupper. Nedan följer ett exempel ur var och en av dessa:

1. En **n -pyramid** ($n \geq 3$) är en rät kon, vars bas är en reguljär n -sidig månghörning (för $n = 3$ kräver vi även att kanterna ut från basen är av annan längd än basens kanter). Rotationsgruppen hos en n -pyramid är isomorf med C_n . Den linje som förenar basens mittpunkt med konens topp är en n -faldig axel, och elementen i denna grupp är rotationer kring denna axel.

2. Ett **n -prisma** ($n \geq 3$) är en rät cylinder, vars bas är en reguljär n -sidig månghörning (för $n = 4$ kräver vi även att höjden skiljer sig från längden av basens kanter). Rotationsgruppen hos ett n -prisma är isomorf med D_n . Den linje som förenar cylinderns övre och nedre bas är en n -faldig axel. För n jämn är de linjer som förenar mittpunkterna på motsatta sidor 2-faldiga axlar, och de linjer som förenar mittpunkterna på motsatta sidokanter likaså 2-faldiga axlar. För n udda passerar varje linje mittpunkten på en sida samt mittpunkten på motsatta sidokant. Elementen i denna grupp är rotationer kring dessa axlar.

De övriga ändliga rotationsgrupperna hör samman med de fem reguljära konvexa månghörningarna, även kända som de **Platoniska kropparna**, se figur 7. Dessa är de enda konvexa kroppar, vars sidor är kongruenta reguljära månghörningar och vars hörnvinklar alla är lika.



Figur 7. De Platoniska kropparna

3. Tetraederns rotationsgrupp har ordning 12 och kallas den **tetraedriska gruppen**. Denna har fyra 3-faldiga axlar (en genom varje hörn) och tre 2-faldiga axlar (vilka förenar mittpunkterna på de kanter som inte korsar varandra). Schönflies-notationen för denna grupp är **T**.

4. Rotationsgruppen hos en kub har ordningen 24. Den är samma som rotationsgruppen hos en oktaeder och kallas den **oktaedriska gruppen**. Kuben har tre 4-faldiga axlar (vilka förenar mittpunkterna på motsatta sidor), sex 2-faldiga axlar (vilka förenar mittpunkterna på motsatta kanter), och fyra 3-faldiga axlar (vilka förenar motsatta hörn). Schönflies-notationen för denna grupp är **O**.

5. En ikosaeders rotationsgrupp är av ordning 60. Den är samma som dodekaederns rotationsgrupp och kallas den **ikosaedriska gruppen**. Ikosaedern har sex 5-faldiga axlar (vilka förenar par av motsatta hörn), tio 3-faldiga axlar (vilka förenar mittpunkterna på motsatta sidor), och femton 2-faldiga axlar (vilka förenar mittpunkterna på motsatta kanter). Schönflies-notationen för denna grupp är **Y**.

En **kristallografisk punktgrupp** bör även uppfylla ett extra krav, nämligen att vara överensstämmande med translationssymmetrin hos någon kristallin kropp. De möjliga punktgrupsoperationerna som uppfyller det extra kravet presenteras i tab. 2, i kap. 4.1.

Ur dessa operationer kan man (som tidigare nämnts) konstruera precis 32 olika kristallografiska punktgrupper, vilka kan klassificeras i sju **kristallsystem** (även kallade syngonier) på basen av huvudaxelns ordning. Det finns fem kristallsystem för punktgrupper med en (1) huvudaxel av ordning 1, 2, 3, 4 eller 6: det trikliniska, det monokliniska, det trigonala, det tetragonala samt det hexagonala kristallsystemet. De resterande två systemen är det ortorombiska systemet med tre sinsemellan vinkelräta rotationsaxlar av ordning 2, samt det kubiska systemet med fyra rotationsaxlar riktade mot hörnen av en reguljär tetraeder, var och en av ordning 3.

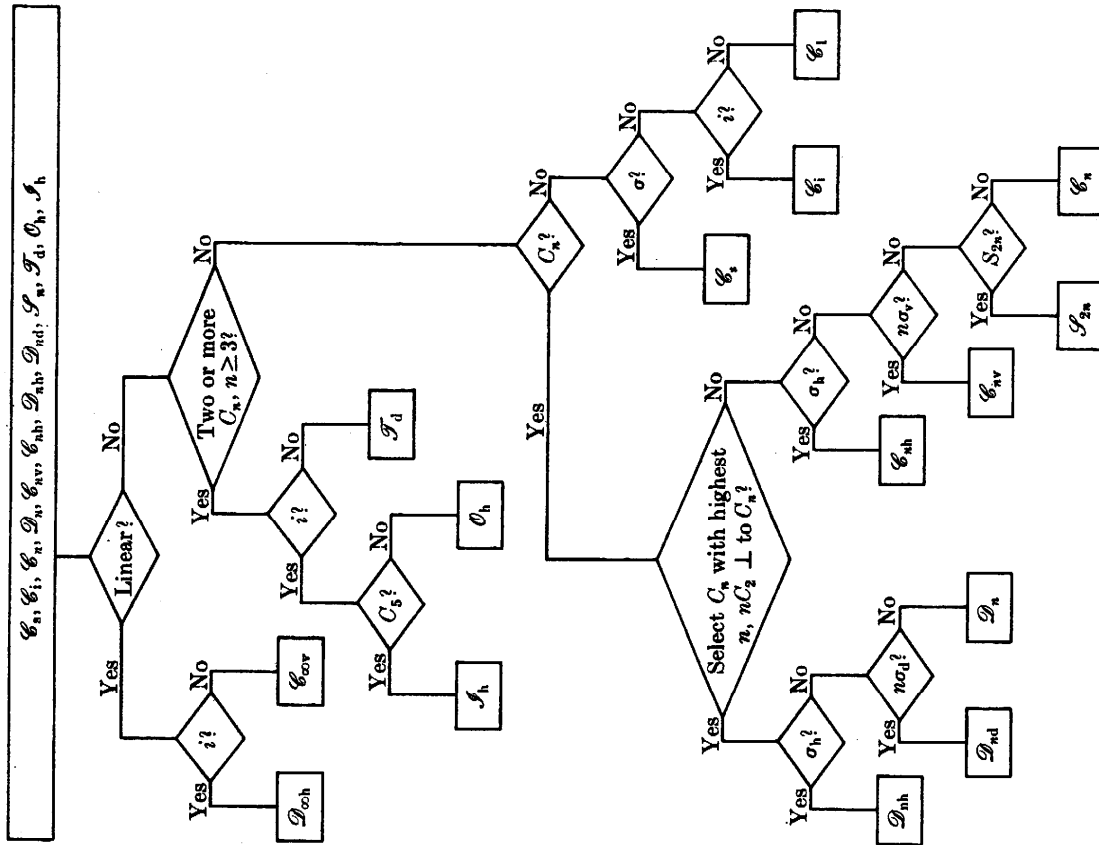
Av de hittills behandlade punktgrupperna är den ikosaedriska samt de cykliska och diedriska grupperna av ordning n , där n antar något **annat** värde än 1, 2, 3, 4 eller 6, **icke-kristallografiska** punktgrupper.

I källa 2, s. 41-45, fig. 3-6.4. ges molekylära exempel på de viktigaste punktgrupperna.

Tabell 3 (källa 5, se nästa sida) ger de 32 punktgrupperna som förekommer i kristaller.

4.3 Systematisk klassificering

Tabell 4 (källa 2, se nästa sida) visar ett flödesschema för systematisk bestämning av en molekyls punktgrupp.



Tabell 4

NUMBER	SCHOENFLIES SYMBOL	INTERNATIONAL SYMBOL	CRYSTAL SYSTEM
1	C_1	1	Triclinic
2	C_i	$\bar{1}$	
3	C_s	m	
4	C_2	2	Monoclinic
5	C_{2h}	$2/m$	
6	C_{2v}	mm	
7	D_2	222	Orthorhombic
8	D_{2h}	mmm	
9	C_4	4	Tetragonal
10	S_4	$\bar{4}$	
11	C_{4h}	$4/m$	
12	C_{4v}	$4mm$	
13	D_{2d}	$\bar{4}2m$	
14	D_4	422	
15	D_{4h}	$4/mmm$	
16	C_3	3	Rhombohedral
17	S_6	$\bar{3}$	
18	C_{3v}	$3m$	
19	D_3	32	
20	D_{3d}	$\bar{3}m$	
21	C_{3h}	$\bar{6}$	Hexagonal
22	C_6	6	
23	C_{6h}	$6/m$	
24	D_{3h}	$\bar{6}m2$	
25	C_{6v}	$6mm$	
26	D_6	622	
27	D_{6h}	$6/mmm$	
28	T	23	
29	T_h	$m\bar{3}$	
30	T_d	$\bar{4}3m$	
31	O	432	
32	O_h	$m\bar{3}m$	

Tabell 3

5. Rymdgrupper

En kristalls **rymdgrupp** definieras som en grupp av symmetrioperationer (translationer, punktsymmetrioperationer och kombinationer av dessa), vilka lämnar en kristall invariant, d.v.s. överför kristallen på sig själv.

I kapitel 3.3 nämndes att alla kristaller kan klassificeras i 230 rymdgrupper. För att beskriva 73 av rymdgrupperna behövs inga glidplan eller skruvaxlar. Dessa kallas de **symmorfa** rymdgrupperna. Punktgruppen för en sådan kristall bestäms på samma sätt som för molekyler, se tab. 4, kap. 4.3.

De övriga 157 rymdgrupperna kallas **icke-symmorfa** och uppkommer för kristaller, hos vilka **glidplan** och **skruvaxlar** behövs för att beskriva symmetrioperationerna.

5.1 Translationsgitter

Ett **gitter** definieras som mängden av alla punkter, som erhålls då man startar vid en godtycklig punkt och opererar på punkten med en translation, \mathbf{t}_n , för att erhålla en oändlig uppställning av punkter. Omgivningen hos varje punkt i gittret är identisk **både** med avseende på disposition **och** orientering. Härur följer att endast 5 av de 17 i kapitel 3.3 nämnda tvådimensionella kristallografiska grupperna bildar ett gitter. Dessa visas i figur I.18 i källa 4. Som vi senare skall se är precis 14 olika gitter möjliga i den 3-dimensionella rymden och dessa kallas de (3-dimensionella) **Bravais-gittern** (fig. 10).

En **kristallstruktur** bildas genom att man med varje punkt i ett gitter associerar en samling atomer, kallad en **bas** (eller ibland ett **gitterkomplex**). Basen bör givetvis vara densamma vid varje punkt i gittret så att translationssymmetrin kvarstår.

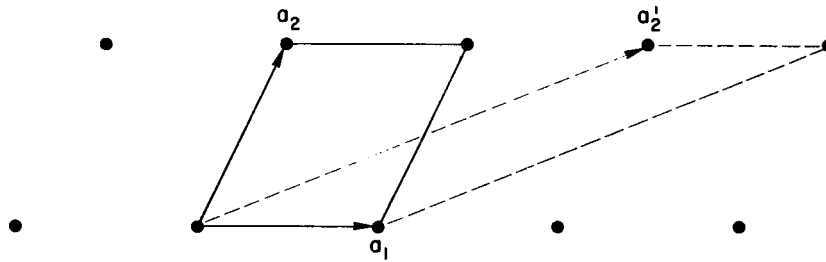
5.1.1 Primitiv cell och Wigner-Seitz cell

En **primitiv cell** (se fig. 8) har kanter \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 , vilka definierar ett gitter av punkter. Varje punkt i detta gitter kan som tidigare nämnts erhållas genom en translation, \mathbf{t}_n :

$$\mathbf{t}_n = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \quad n_i \in Z$$

Det finns en viss godtycklighet förenad med den primitiva cellen. Fig. 8 visar en 2-dimensionell primitiv cell med primitiva gittervektorer \mathbf{a}_1 och \mathbf{a}_2 . Även en annan cell visas med primitiva gittervektorer \mathbf{a}_1 och \mathbf{a}_2' . Dessa bägge mängder av gittervektorer kunde användas för att generera hela gittret. Det finns alltså oändligt många mängder av primitiva gittervektorer. Trots det har alla primitiva celler samma volym och var och en av dem innehåller en gitterpunkt. I tre dimensioner är volymen $V = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$, vilket som bekant är volymen av en parallelepiped.

En användbar cell förknippad med den primitiva cellen är den **symmetriska enhetscellen** eller **Wigner-Seitz cellen**, som beskrivs utförligt i källa 6.



Figur. 8. Två av de oändligt många primitiva cellerna för bestämning av det angivna gittret.

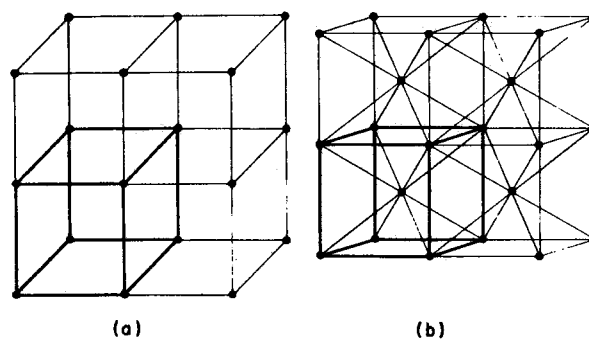
5.1.2 De 14 Bravais-gittren

I kapitel 4.2 nämndes kort om de sju kristallsystemen. I Appendix 1 i källa 6 klargörs en ofta förekommande förväxling mellan termerna romboedrisk och trigonal. I App. 1 presenteras även villkoren på axlarnas längder och vinklarna mellan axlarna hos de sju kristallsystemens primitiva celler.

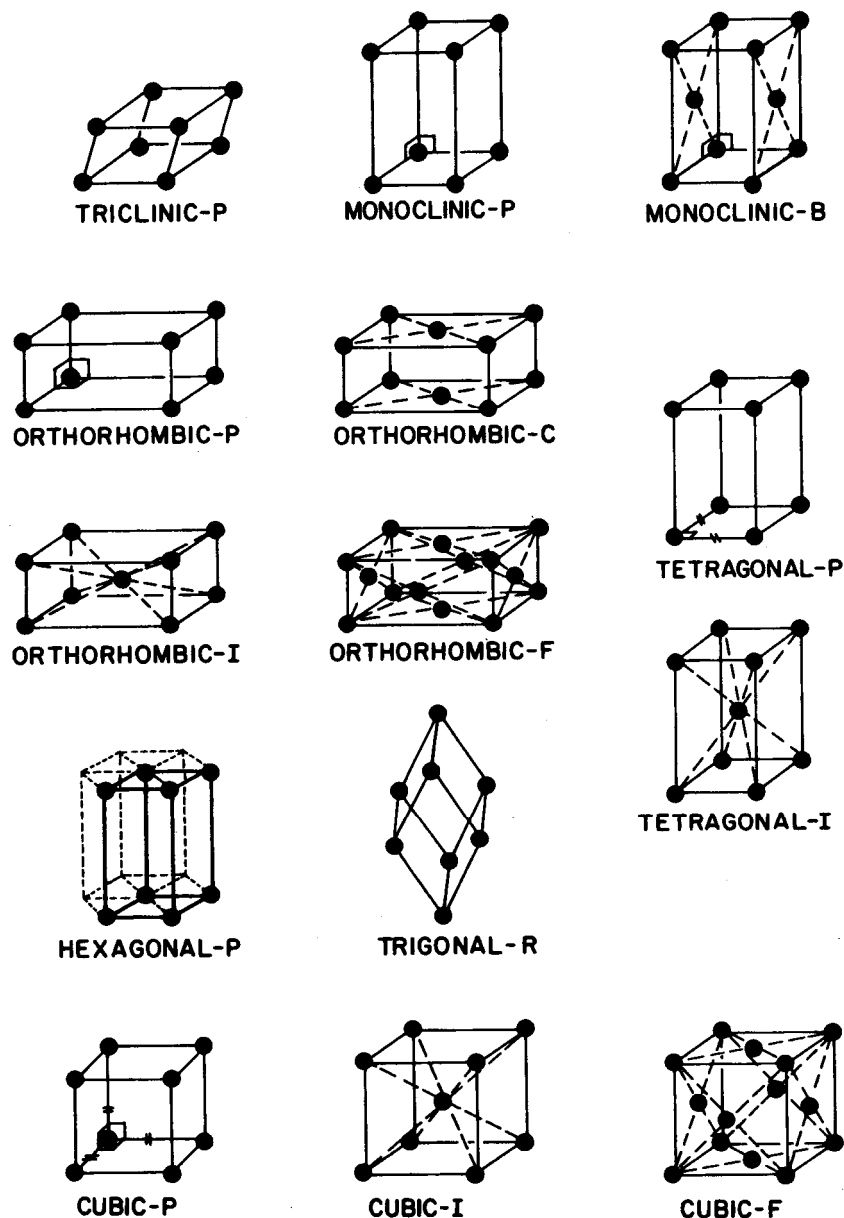
Genom att associera en gitterpunkt med ändpunkten hos de vektorer som uppspannar den primitiva cellen, erhålls 7 gitter. Kan man då genom att placera gitterpunkter i de primitiva cellerna hos något av dessa 7 gitter, erhålla ett annat gitter som fortfarande uppfyller villkoren att omgivningen hos varje punkt i gittret är identisk både i avseende å disposition och orientering? Svaret är ja; 14 rymdgitter erhålls och dessa kallas de **14 Bravais-gittren** (se fig. 10 på nästa sida). Dessa kan bestämmas på följande sätt:

Tag ett enkelt kubiskt gitter (fig. 9a). Placera en gitterpunkt i mittpunkten av varje primitiv cell (body-centered position). Resultatet ses i fig. 9b och kallas för ett **I-gitter** (Innenzentrierte) eller ibland **bcc** (body-centered cubic). Om man i stället placerar en gitterpunkt i mittpunkten av varje sida på ett enkelt kubiskt gitter (face-centered position) erhålls ett **F-gitter** även kallat **fcc** (face-centered cubic). Ytterligare bildar förstuds det enkla kubiska gittret i fig. 9a ett primitivt gitter och kallas därför **P-gitter** (i romboedriska system används **R**). Förutom P, F och I används symbolerna **C** (eller **A** eller **B**) för sidocentrerad.

På detta sätt har vi erhållit tre rymdgitter för det kubiska kristallsystemet och på motsvarande sätt kan de övriga 6 kristallsystemen utforskas.



Figur. 9.a) Den primitiva cellen hos ett enkelt kubiskt gitter utmärkt med mörka linjer.
b) En enhetscell hos ett bcc-gitter utmärkt med mörka linjer.



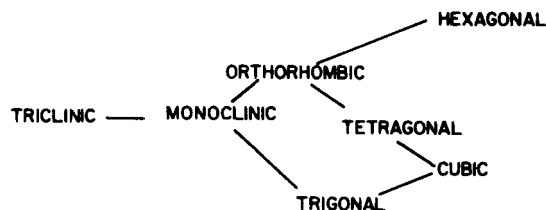
Figur 10. De konventionella enhetscellerna hos de 14 Bravais-gittern.

5.1.3 Punkt- och rymdgrupper

I början av kapitel 5.1 definierades termerna gitter, bas och kristallstruktur och i kapitel 5.1.2 diskuterades de 14 Bravais-gittern. Nu skall vi addera en bas till ett gitter för att skapa en kristallstruktur.

Då baser med olika punktsymmetri ansluts till gitterpunkterna hos de 14 Bravais-gittern, erhålls kristallstrukturer med 32 olika typer av punktsymmetri. Dessa är de 32 kristallklasser som motsvarar de 32 punktgrupperna. Det finns 73 kristallstrukturer som kan erhållas på detta sätt. Dessa motsvarar de 73 symmorfa rymdgrupperna.

För att på ett systematiskt sätt relatera symmetrin hos en bas till symmetrin hos Bravais-gittret bör vi först betrakta hierarkin bland de sju kristallsystemen, vilket visas i figur 11 på nästa sida.



Figur 11. Hierarkin bland de sju kristallsystemen

Varje kristallsystem kan skapas (ur det eller de två kristallsystem som är förenade med en linje till höger) genom infinitesimal distorsion. Om t.ex. ett kubiskt kristallsystem dras längs en 3-faldig axel resulterar det i ett trigonalt gitter och om det dras längs en 4-faldig axel resulterar det i ett tetragonalt gitter. Följande två regler begränsar symmetrin hos en bas för ett givet Bravais-gitter:

1. Alla symmetrioperationer som innehas av en bas bör även innehas av gittret. (Gittret kan inneha fler symmetrielement.)
2. Basen bör innehå åtminstone ett symmetrielement som inte finns i det gitter som ligger följande under i hierarkin bland de sju kristallsystemen.

Den fysikaliska orsaken till dessa regler beskrivs i källa 6. Proceduren att bestämma de olika rymdgittern (kristallstrukturerna) är nu tämligen enkel. Tabell 5 (källa 7) visar hur 61 av de symmorfa rymdgrupperna uppstår.

Tabell 5 (källa 7). Uppräkning av några enkla rymdgrupper:

<u>System</u>	<u># punktgrupper</u>	<u># Bravais-gitter</u>	<u>Produkt</u>
Kubisk	5	3	15
Tetragonal	7	2	14
Ortorombisk	3	4	12
Monoklinisk	3	2	6
Triklinisk	2	1	2
Hexagonal	7	1	7
<u>Trigonal</u>	<u>5</u>	<u>1</u>	<u>5</u>
Totalt	32	14	61

Vi kan erhålla fem till genom att notera att ett objekt med trigonal symmetri ger upphov till en ännu inte uppräknad rymdgrupp, då det placeras i ett hexagonalt Bravais-gitter. Detta förklaras i detalj i fotnot 18 i källa 7.

Ytterligare sju härrör sig från fall där ett objekt med symmetrin hos en given punktgrupp kan orientera sig på fler än ett sätt i ett givet Bravais-gitter så att fler än en rymdgrupp uppstår.

Dessa 73 rymdgrupper kallas som sagt symmorfa. Vi återvänder till de icke-symmorfa efter att ha behandlat den internationella notationen i nästa kapitel.

5.2 Den internationella notationen

Tabell 6 (källa 6) visar symbolernas betydelse i den internationella notationen. Följande exempel för punktgrupperna kan ändå vara nämnvärda:

En 2-faldig axel vinkelrät mot huvudaxeln kallas X_2 . Ett vertikalt speglingsplan (σ_v) innehållande huvudaxeln kallas X_m , medan ett horisontellt speglingsplan kallas X/m . Punktgruppen C_{4v} blir alltså $4mm$, medan C_{4h} blir $4/m$, och D_{4h} $4/mmm$. Symbolen $4/mmm$ är den "korta" symbolen för punktgruppen. Det finns också en mer beskrivande och längre "full" symbol, $4/m\ 2/m\ 2/m$, som dock inte används alltför ofta.

Tabell 6 (källa 6). Symbolernas betydelse i den internationella notationen:

<u>Symbol</u>	<u>Betydelse</u>
X	X -faldig rotationsaxel (C_n). X kan anta värdena 1, 2, 3, 4, 6.
\overline{X}	X -faldig rotation följt av inversion (iC_n).
X_p	Skruvoperationer. X -faldig rotation följt av en translation en fraktion p/X längs c -axeln.
m	Speglingsplan (σ).
a, b eller c	Glidplan. En spegling följt av en translation $a/2$, $b/2$ eller $c/2$ längs x -, y -, eller z -axeln (eller en sträcka $(a+b+c)/3$ längs $[111]$ på romboedriska axlar).
n	Diagonalt glidplan. En reflektion följt av glidning en sträcka $(a+b+c)/2$ i det tetragonala och det kubiska kristallsystemet eller en sträcka $(a+b)/2$ eller $(b+c)/2$ eller $(c+a)/2$ i andra system beroende på positionen i rymdgruppssymbolen.
d	Diamantglidplan. En reflektion följt av en glidning en sträcka $(a+b+c)/4$ i det tetragonala och det kubiska systemet eller en sträcka $(a\pm b)/4$ eller $(b\pm c)/4$ eller $(c\pm a)/4$ i andra system.

Tabell 1.3 i källa 8 ger en ännu mer detaljerad beskrivning av symbolernas betydelse och i tabell 1.4 i samma källa beskrivs de grafiska symboler som används.

5.2.1 Bestämning av några rymdgrupper

I kapitel 5.1.2 behandlades i stora drag ett enkelt tillvägagångssätt för att erhålla de 73 symmorfa rymdgrupperna. Nu skall vi utvidga denna tankegång till att även inkludera glidplan och skruvaxlar så att alla 230 rymdgrupper kan erhållas.

Först skall vi redogöra för några konventioner. Då en bas adderas till en gitterpunkt används en öppen cirkel, där ett "+" - respektive "-" - tecken betyder en sträcka z ovanför respektive under papprets plan. Konventionen $\frac{1}{2} +$ betyder att cirkeln befinner sig vid höjden av en halv enhetscell plus en sträcka z . För höger- respektive vänsterskruv används en oval respektive en oval med ett kommatecken inuti. Vardera av dessa operationer förändrar molekylens "skruvning" lika mycket men åt motsatta håll, d.v.s. de är **enantiomorfa**.

Låt oss som ett exempel på bestämning av samtliga rymdgrupper inom någon begränsad punktgrupp betrakta det ortorombiska kristallsystemet med punktgruppen $mm2$ (C_{2v}). Detta är ett enkelt system att tänka sig, eftersom det finns en entydig axel, nämligen den 2-faldiga axeln. De två speglingsplanen medför i själva verket automatiskt den 2-faldiga axeln! Betrakta nu P-gittret. Låt för det första (100)-planet (x-axeln är normal till planen) vara ett m-plan. Planen som ligger parallellt med (010)-planet må vara m-, a-, c-, eller n-plan (se tab. 6). Detta leder till fyra rymdgrupper: Pmm, Pma, Pmc och Pmn, där det inte finns några symboler på "den sista platsen", eftersom det primitiva gittret och de första två planen bestämmer den sista symbolen. Egentligen är rymdgrupperna Pmm2, Pma2, Pmc2₁ och Pmn2₁. Ifall (100)-planet är c-glidningar, är endast Pca, Pcc och Pcn nya (eftersom Pcm är densamma som Pmc med en ny orientering). Åter lämnar vi bort de sista symbolerna 2 eller 2₁, eftersom dessa bestäms av de övriga symmetrielementen. På liknande sätt kan vi ha Pba och Pbn och slutligen kan (100)-planet vara ett diagonalt glidplan n för att ge Pnn. Alltså tio rymdgrupper erhålls.

På detta sätt kan vi erhålla de 230 rymdgrupperna som finns tabellerade i källa 8.

5.2.2 Rymdgrupp nr. 53

Figur 12 på s. 22 (ur källa 8) visar uppslaget för rymdgrupp nr. 53. Vi ska nu gå igenom den information som ges här med början uppe till vänster.

Rubrikraden (överst) består av fyra delar: den korta Hermann-Mauguin symbolen, Schönflies-symbolen, kristallklassen (punktgruppen) och kristallsystemet. Utgående från symbolen Pmna ser vi genast att enhetscellen är primitiv och rymdgruppen är icke-symmorf. Rymdgruppens punktgrupp P_g (definierad som den punktgrupp som erhålls då alla translationer sätts lika med 0) är mmm och eftersom "Origin at centre" (enhetscellens utgångspunkt, nämnt genast under rymdgruppsdiagramen) har symmetrin $2/m$, vilket inte är denna rymdgrupps punktgrupp, ses också att rymdgruppen är icke-symmorf. Detta är egentligen samma resonemang som att positionerna 2a-d (se senare) har lägessymmetrin (site symmetry) $2/m$ och inte symmetrin hos punktgruppen mmm. Till sist nämns att rymdgruppen Pmna hör till det ortorombiska kristallsystemet.

Följande rad innehåller rymdgruppens nummer (vilket aldrig bör användas då man beskriver rymdgruppen), den fulla Hermann-Mauguin symbolen och Patterson symmetrin. Den fulla symbolen $P 2/m 2/n 2_1/a$ ger (förutom enhetscellens centrerings) att symmetrioperationerna är en horisontell spegling, en diagonal glidning samt en 2-faldig högerhands skruvning. **Patterson symmetrin** ger rymdgruppen för den s.k. Patterson funktionen, vilken är identisk med strukturens "vektormängd". Symbolen för en kristallstrukturs Patterson symbol kan härledas ur rymdgruppens symbol i två steg:

1. Glidplan och skruvaxlar ersätts med motsvarande speglingsplan och rotationsaxlar.
2. Om denna symmorfa rymdgrupp inte är centrosymmetrisk måste inversioner tilläggas.

Patterson symmetrier behandlas i kap. 2.5 i källa 8. I tabell 2.5.1. presenteras de 7 olika tvådimensionella och 24 tredimensionella Patterson symmetrierna.

Härefter följer rymdgruppsdiagramen, vars grafiska symboler (som redan tidigare nämnts) beskrivs i tabell 1.4 (källa 8). Dessa består av en eller flera (här: tre) projektioner av symmetrielementen och en bild av en mängd ekvivalenta punkter i allmänna positioner (det sistnämnda beskrivs utförligt i kap. 4-6 i källa 6).

Enhetscellens utgångspunkt behandlades redan i början av detta kapitel.

På den femte (och nästsista) raden på den vänstra sidan av uppslaget ges en representant av asymmetrisk enhet, d.v.s. en del av rummen från vilken hela rummen kan fyllas exakt genom användning av rymdgruppens samtliga symmetrioperationer. För symmorfa rymdgrupper är detta enkelt, men de enkla resonemangen (t.ex. i fig. 6 i kap. 3.3) fungerar inte för glidplan och skruvaxlar. Exempel på val av asymmetrisk enhet (bl. a. för rymdgrupp nr. 47, Pmmm) ges i kap. 2.8 i källa 8.

Slutligen ges för varje punkt (x' , y' , z') i en allmän position den symmetrioperation som överför initialpunkten (x , y , z) på den betraktade punkten. Symbolen beskriver typen av operation, dess glid- eller skruvkomponent (given inom parentes), om sådana existerar, och läget för motsvarande symmetrielement. För vår rymdgrupp (Pmna) ses 8 symmetrioperationer: (1) den identiska operationen, (2) skruvoperation, (3) och (4) rotationer, (5) inversion, (6) axial glidning, (7) diagonal glidning och (8) spegling.

Den högra sidan inleds med rubrikraden i förkortad form och därefter de utvalda generatorerna givna som translationer och ett antal koordinater i allmän position. Generatorerna bestämmer sekvensen för koordinattripletterna i allmän position och de motsvarande symmetrioperationerna.

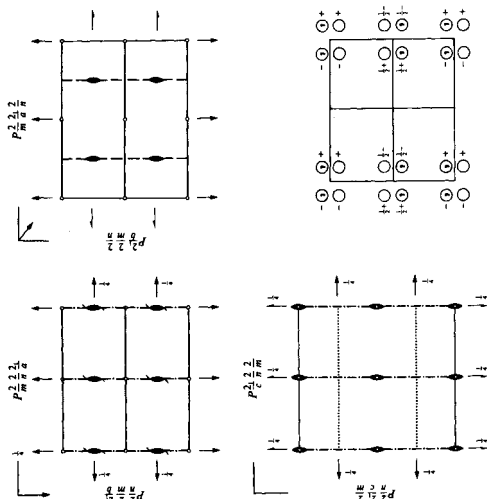
Nästa rad ger kolumnrubriker för tabellen över allmänna positioner. Till vänster ges antalet positioner för varje typ av läge (site). Den allmänna punkten $8i$ har 8 positioner. Sedan följer en symbol med början från "a" och löpande genom hela alfabetet för varje typ av läge enligt **Wyckoff-notationen**. Därefter ges punkt- (läges-) symmetrin för varje läge enligt den internationella notationen och slutligen koordinaterna för ekvivalenta positioner samt speglingsvillkoren (för närmare detaljer, se kap. 2.13 i källa 8). I anslutning till detta gäller följande sats: Antalet positioner gånger antalet symmetrioperationer dividerat med 1 för ett P-gitter, 2 för ett C- eller I-gitter, eller 4 för ett F-gitter är lika med ordningen för rymdgruppens punktgrupp P_g .

Den sista del jag kommer att behandla av uppslaget i källa 8 är symmetrin hos speciella projektioner. För varje rymdgrupp ges ortografiska projektioner längs tre (symmetri-) riktningar. Följande uppgifter ges: projektionsriktningen, projektionens (tvådimensionella) plangrupp samt axlarna och den projicerade cellens utgångspunkt.

Uppslagen för varje rymdgrupp ger ytterligare information om maximala isomorfa respektive icke-isomorfa undergrupper samt minimala icke-isomorfa övergrupper. Dessa förklaras närmare i kap. 2.15 i källa 8.

P m n a D_{2h}^7 Orthorhombic
 Patterson symmetry *P m m m*

No. 53 $P 2/m 2/n 2_1/a$



Origin at centre (2/m) at $2/mn1$
 Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq 1; 0 \leq z \leq \frac{1}{2}$
 Symmetry operations
 (1) $\bar{1}$ (2) $2(0,0,1)$ $1,0,z$ (3) 2 $1,y,1$
 (4) 2 $x,0,0$ (5) 2 $1,0,1$ $x,0,z$
 (6) a $x,y,1$ (7) $n(1,0,1)$ $x,0,z$
 (8) m $0,y,z$

Generators selected (1); $\tau(0,1,0)$; $\tau(0,0,1)$; (2); (3); (5)

Positions	Coordinates	Reflection conditions
8 <i>l</i>	(1) x,y,z (2) $\bar{x}+\bar{1},\bar{y},z+\frac{1}{2}$ (3) $\bar{x}+\bar{1},y,z+\frac{1}{2}$ (4) x,\bar{y},z (5) x,y,\bar{z} (6) $x+\bar{1},y,\bar{z}+\frac{1}{2}$ (7) $x+\bar{1},y,z+\frac{1}{2}$ (8) x,y,\bar{z}	General: $h0l: h+l=2n$ $hkl: h=2n$ $h00: h=2n$ $00l: l=2n$
4 <i>h m ..</i>	$0,y,z$ $\bar{1},y,z+\frac{1}{2}$ $\bar{1},y,z+\frac{1}{2}$ $0,y,z$	Special: as above, plus no extra conditions
4 <i>g . 2 .</i>	$1,y,\bar{1}$ $\bar{1},y,\bar{1}$ $\bar{1},y,\bar{1}$ $1,y,\bar{1}$	$hkl: h=2n$
4 <i>f 2 ..</i>	$x,\bar{1},0$ $\bar{x}+\bar{1},\bar{1},\bar{1}$ $x,\bar{1},0$ $x+\bar{1},\bar{1},\bar{1}$	$hkl: h+l=2n$
4 <i>e 2 ..</i>	$x,0,0$ $\bar{x}+\bar{1},0,\bar{1}$ $x,0,0$ $x+\bar{1},0,\bar{1}$	$hkl: h+l=2n$
2 <i>d 2/m ..</i>	$0,\bar{1},\bar{1}$	$hkl: h+l=2n$
2 <i>c 2/m ..</i>	$1,\bar{1},0$ $0,\bar{1},\bar{1}$	$hkl: h+l=2n$
2 <i>b 2/m ..</i>	$1,0,0$ $0,0,\bar{1}$	$hkl: h+l=2n$
2 <i>a 2/m ..</i>	$0,0,0$ $\bar{1},0,\bar{1}$	$hkl: h+l=2n$

Symmetry of special projections
 Along [100] $P 2gm$
 $a'=b$ $b'=c$
 Origin at $x,0,0$

Maximal non-isomorphic subgroups
 I (2) $P 222_1$ 1;2;3;4
 (2) $P 112_1/a(P 2_1/c)$ 1;2;5;6
 (2) $P 12/m 1(P 2/c)$ 1;3;5;7
 (2) $P 2/m 11(P 2/m)$ 1;4;5;8
 (2) $P m n 2_1$ 1;2;7;8
 (2) $P m 2a(P m a 2)$ 1;3;6;8
 (2) $P 2na(P n c 2)$ 1;4;6;7

IIa none
 IIb (2) $P m n n(b'=2b)(P n n m)$; (2) $P b n n(b'=2b)(P b c n)$; (2) $P n n n(b'=2b)(P n n a)$

Maximal isomorphic subgroups of lowest index
 IIc (3) $P m n a(a'=3a)$; (2) $P m n a(b'=2b)$; (3) $P m n a(c'=3c)$

Minimal non-isomorphic supergroups
 I none
 II (2) $A m a d(C c c m)$; (2) $B m m m(C m m m)$; (2) $C m c a$; (2) $I m m a$; (2) $P m c m(2a'=a)(P m m a)$;
 (2) $P m a a(2c=c)(P c c m)$

Figure 12

6. Källor

1. John R. Durbin, Modern Algebra
(John Wiley & Sons, Inc., New York 1979)
2. David M. Bishop, Group Theory and Chemistry
(Clarendon Press, Oxford 1973)
3. Henry B. Laufer, Discrete Mathematics and Applied Modern Algebra
(Prindle, Weber & Schmidt, Boston 1984)
4. Molekylmodellering, kompendium, Matti Hotokka, Rapport B329
(Institutionen för fysikalisk kemi, Åbo Akademi 1993)
5. F. Albert Cotton, Chemical Applications of Group Theory
(Wiley-Interscience, New York 1963, 1971)
6. Gerald Burns, Introduction to Group Theory with Applications
(Academic Press, Inc., New York 1977)
7. Neil W. Ashcroft och N. David Mermin, Solid State Physics
(Saunders College, Philadelphia 1976)
8. International Tables for Crystallography, Brief Teaching Edition of Volume A
(Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1989)
9. C. J. Bradley och A.P. Cracknell, The Mathematical Theory of
Symmetry in Solids (Clarendon Press, Oxford 1972)

7. Övrig litteratur

1. M. A. Armstrong, Groups and Symmetry
(Springer-Verlag, Berlin 1988)
2. L. Mariot, Group Theory and Solid State Physics
(Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J. 1962)
3. H. Weyl, Symmetry
(Princeton University Press, Princeton, N.J., 1952)