Untergruppen und Symmetrieverwandtschaften

Symmetriebeziehungen in der Kristallchemie

Caroline Röhr, Universität Freiburg

Ulrich Müller, Marburg

http:ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Seminare/gug_kurs_2019.pdf

Dresden, Oktober 2019

Kristallstruktur, Motiv, Periodizität

Definition

Eine Kristallstruktur ist eine 3-fach periodische Anordnung von Bausteinen (Motiven) im 3-dimensionalen Raum. Die Periodizitätslängen dieser Anordnung dürfen nicht beliebig klein sein.

- Wegen der Periodizität gibt es Parallelverschiebungen in bestimmte Richtungen und mit bestimmten Längen, die Deckoperationen (Isometrien, affine Abbildungen) sind.
- Motive können Punkte, Figuren, Pflastersteine, Atome, Moleküle, Ionen usw. aber auch kontinuierliche Funktionen wie z.B. die Elektronendichte sein.

Translationsvektor, Gitter und Gittervektoren

Translationsvektor

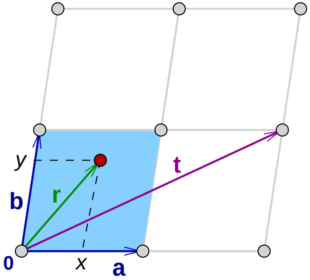
Eine Verschiebung, welche die Kristallstruktur mit sich selbst zur Deckung bringt, nennt man Symmetrie-Translation dieser Kristallstruktur. Der zugehörige Verschiebungsvektor heißt Translationsvektor ($\mathbf{t}$).

- Wegen der Periodizität sind mit einem Translationsvektor alle seine ganzzahligen Vielfachen ebenfalls Translationsvektoren.

Gitter(vektoren)

Die unendliche Menge aller Translationsvektoren einer Kristallstruktur nennt man das zur Kristallstruktur gehörende Vektorgitter oder Gitter. Die Translationsvektoren heissen Gittervektoren.

Analytische Beschreibung



Positionsvektor:

$$\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} = \begin{pmatrix} \mathbf{a} & \mathbf{b} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

Gittervektor:

$$\mathbf{t} = t_1\mathbf{a} + t_2\mathbf{b} = \begin{pmatrix} \mathbf{a} & \mathbf{b} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t_1 \\ t_2 \end{pmatrix}$$

r', x': nach Basistranformation
$\tilde{\mathbf{r}}$, $\tilde{x}$: nach Abbildung

- Koordinatensystem aus einer Basis **a**, **b**, **c** (allgemein $\mathbf{a_i}$) von drei linear unabhängigen Basisvektoren und einem Ursprung.

Def.: Eine kristallographische Basis $\mathbf{a_i}$ (**a**, **b**, **c**) eines Gitters heißt primitive Basis, wenn ihre Basisvektoren $\mathbf{a_i}$ Gittervektoren sind und jeder Gittervektor **t** als Linearkombination

$$\mathbf{t} = t_1\mathbf{a}_1 + t_2\mathbf{a}_2 + t_3\mathbf{a}_3 = \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 & \mathbf{a}_2 & \mathbf{a}_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t_1 \\ t_2 \\ t_3 \end{pmatrix}$$

mit ganzzahligen t_i dargestellt werden kann.

Def.: Das Parallelepiped, dessen Punkte die Koordinaten $0 \leq x, y, z \leq 1$ besitzen, nennt man eine Elementarzelle der Kristallstruktur.

Metrischer Tensor

- Der metrische Tensor (auch Fundamentalmatrix)

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} \end{pmatrix}$$

  mit den Skalarprodukten
  - $(\mathbf{a_i} \cdot \mathbf{a_k}) = (\mathbf{a_k}, \mathbf{a_i}) = g_{ik} = g_{ki}$
  - (allg: $(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}) = (\mathbf{b} \cdot \mathbf{a}) = |\mathbf{a}||\mathbf{b}| \cos(\mathbf{a}, \mathbf{b})$)
  - jeweils in pm^2

  erleichtert die Berechnung von Abständen, Winkeln und Volumina der Kristallstruktur sowie die Bestimmung von Abbildungseigenschaften (s.u.).
  - Abstand: PQ $= r_{pq}$: $r_{pq}^2 = \Sigma_{i,k} g_{ik}(q_i - p_i)(q_k - p_k)$
  - Volumen der Elementarzelle: $V^2 = \det(G)$
- Die metrischen Tensoren des Gitters $\mathbf{T}$ und des zugehörigen reziproken Gitters $\mathbf{T}^*$ sind zueinander invers.

Abbildungen: Symmetrieoperationen = Isometrien

Def.: Eine Symmetrieoperation (z.B. kristallographische Symmetrieoperation) eines Gegenstandes (z.B. Kristallstruktur) ist eine Abbildung des Raumes auf sich, bei der

- der Gegenstand in sich überführt wird und
- alle Abstände invariant bleiben.

- Diese Abbildungen (Symmetrieoperationen) sind Isometrien, eine spezielle Form affiner Abbildungen.
  - Affine Abbildungen sind Abbildungen des Punktraumes auf sich, bei denen parallele Geraden stets als parallele Geraden abgebildet werden. (Verzerrung sind möglich!)
  - Isometrien sind affine Abbildungen, die alle Abstände und Winkel unverändert lassen, sie lassen also alle Gegenstände bei der Abbildung unverzerrt.
- Die Menge aller Symmetrieoperationen (Isometrien) einer Kristallstruktur heißt die Raumgruppe dieser Kristallstruktur.

Beschreibung von Abbildungen

- Jede Symmetrieoperationen $(\mathbf{W}|\mathbf{w})$ (Seitz-Symbol) besteht aus einem
  - Matrixanteil $\mathbf{W}$ (3×3-Matrix, vgl. Punktgruppen)
  - Spaltenanteil $\mathbf{w}$ (Vektor für die Translation)
- Die Matrix $(\mathbf{W}, \mathbf{w})$ beschreibt die Transformation des Punktes $\mathbf{x}$ in den Bildpunkt $\tilde{\mathbf{x}}$:

$$\begin{pmatrix} W_{11} & W_{12} & W_{13} \\ W_{12} & W_{22} & W_{23} \\ W_{13} & W_{23} & W_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} w_1 \\ w_2 \\ w_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{x} \\ \tilde{y} \\ \tilde{z} \end{pmatrix} \quad \text{kurz } \tilde{\mathbf{x}} = (\mathbf{W}, \mathbf{w})\mathbf{x}$$

- Jede affine Abbildung $(\mathbf{W},\mathbf{w})$ läßt sich durch Nacheinanderausführen einer Abbildung $(\mathbf{W}, \mathbf{o})$ und einer Translation $(\mathbf{I}, \mathbf{w})$ entstanden denken:

$$(\mathbf{W}, \mathbf{w}) = (\mathbf{I}, \mathbf{w})(\mathbf{W}, \mathbf{o})$$

- für die Kristallographie:
  - unendlich viele Translationen $(\mathbf{I}, \mathbf{w})$ (mit ganzzahligen Tripeln $\mathbf{w}$)
  - endlich viele Matrix-Teile $\mathbf{W}$ (im 3-dimensionalen maximal 48 Stück)

Notation in den International Tables A

- vereinfachte Darstellung dieser Matrizen in den International Tables Vol. A (IT-A):
- Beispiele:

1. $\bar{x}+\frac{1}{2}, \bar{y}+\frac{1}{2}, \bar{z}+\frac{1}{2}$ bedeutet $\mathbf{W} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ und $\mathbf{w} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix}$
2. $\bar{y}, \bar{x}+\frac{1}{2}, \bar{z}+\frac{1}{4}$ bedeutet $\mathbf{W} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ und $\mathbf{w} = \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{1}{2} \\ \frac{1}{4} \end{pmatrix}$

Beschreibung durch $(n+1)\times(n+1)$-Matrizen

- Erweiterung der Punktvektoren $\mathbf{x}$ zu 4er-Spalten χ: $\left(\begin{array}{c} x \\ y \\ z \\ \hline 1 \end{array}\right)$
- Beschreibung der Abbildung durch (erweiterte, geänderte, augmented) 4×4-Matrixen:

$$(\mathbf{W},\mathbf{w}) \mapsto \mathbb{W} = \left(\begin{array}{ccc|c} & \mathbf{W} & & \mathbf{w} \\ \hline 0 & 0 & 0 & 1 \end{array}\right) \text{ nach: } \left(\begin{array}{c} \tilde{x} \\ \tilde{y} \\ \tilde{z} \\ \hline 1 \end{array}\right) = \left(\begin{array}{ccc|c} & \mathbf{W} & & \mathbf{w} \\ \hline 0 & 0 & 0 & 1 \end{array}\right) \left(\begin{array}{c} x \\ y \\ z \\ 1 \end{array}\right)$$

- Hintereinanderausführen von Symmetrieoperationen = Matrizenmultiplikation (vgl. Punktgruppen) $\mathbb{U} = \mathbb{V}\mathbb{W}$

$$\left(\begin{array}{ccc|c} & \mathbf{U} & & \mathbf{u} \\ \hline 0 & 0 & 0 & 1 \end{array}\right) = \left(\begin{array}{ccc|c} & \mathbf{V} & & \mathbf{v} \\ \hline 0 & 0 & 0 & 1 \end{array}\right) \left(\begin{array}{ccc|c} & \mathbf{W} & & \mathbf{w} \\ \hline 0 & 0 & 0 & 1 \end{array}\right)$$

Abbildung von Vektoren

- Transformation von Punktkoordinaten: $\tilde{\mathbf{x}} = (\mathbf{W}, \mathbf{w})\mathbf{x}$
- Vektoren $\mathbf{r}$ spüren nur den Matrixanteil $\mathbf{W}$:

$$\tilde{\mathbf{r}} = (\mathbf{W}, \mathbf{w})\mathbf{r} = \mathbf{W}\mathbf{r}$$

denn:

- $\chi_p = \begin{pmatrix} x_p \\ y_p \\ z_p \\ \hline 1 \end{pmatrix}$ und $\chi_q = \begin{pmatrix} x_q \\ y_q \\ z_q \\ \hline 1 \end{pmatrix}$ und damit für den Vektor PQ $\chi_q - \chi_p = \begin{pmatrix} x_q - x_p \\ y_q - y_p \\ z_q - z_p \\ \hline 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Delta x \\ \Delta y \\ \Delta z \\ \hline 0 \end{pmatrix}$
- Für jede reine Translation $(\mathbf{I},\mathbf{t})$ gilt dann:

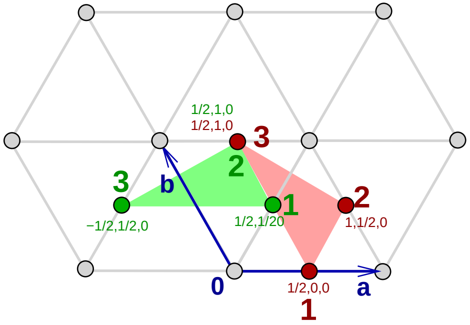
$$\begin{pmatrix} \tilde{\Delta x} \\ \tilde{\Delta y} \\ \tilde{\Delta z} \\ \hline 0 \end{pmatrix} = \left(\begin{array}{ccc|c} & & & t_x \\ & \mathbf{I} & & t_y \\ & & & t_z \\ \hline 0 & 0 & 0 & 1 \end{array}\right) \begin{pmatrix} \Delta x \\ \Delta y \\ \Delta z \\ \hline 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Delta x \\ \Delta y \\ \Delta z \\ \hline 0 \end{pmatrix}$$

Isometrien $(\mathbf{W},\mathbf{w})$

- Isometrien sind affine Abbildungen, die alle Abstände und Winkel (und damit auch Volumina) aller Gegenstände unverzerrt lassen.
- Volumenänderungen sind durch die Determinante der Abbildungsmatrix $\mathbf{W}$ bestimmt:
$$\det(\mathbf{W}) = \pm 1$$
(aber: nicht hinreichende Bedingung)
- Der metrische Tensor bleibt unverändert:
$$\tilde{\mathbf{G}} = \mathbf{W}^T \mathbf{G} \mathbf{W}$$
(Eine Isometrie darf die Gitterkonstanten nicht verändern).
- Alle reinen Translationen $(\mathbf{I},\mathbf{t})$ sind Isometrien.
- Invariante der Abbildung sind unabhängig von der Wahl des Koordinatensystems (Basiswechsel):
  - $\det(\mathbf{W})$
  - $\mathrm{Sp}(\mathbf{W})$

Beispiel: hexagonale Basis

- $a = b \neq c;\ \gamma = 120^o;$
- $\mathbf{G} = \begin{pmatrix} a^2 & -\frac{a^2}{2} & 0 \\ -\frac{a^2}{2} & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix}$
- $\mathbf{W} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \det(\mathbf{W}) = 1$



- $\mathbf{G} = \mathbf{W}^T\mathbf{G}\mathbf{W} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a^2 & -\frac{a^2}{2} & 0 \\ -\frac{a^2}{2} & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} =$

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{a^2}{2} & -a^2 & 0 \\ \frac{a^2}{2} & \frac{a^2}{2} & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a^2 & -\frac{a^2}{2} & 0 \\ -\frac{a^2}{2} & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix}$$

Typen von Isometrien I

- I. eigentliche Symmetrieoperationen (1. Art) $\mapsto \det(\mathbf{W}) = +1$
  - Identität (1; I)
    - $\mathbf{W} = \mathbf{I}$ (Einheitsmatrix) und $\mathbf{w} = 0$ (Nullspalte)
    - $x = \tilde{x}$ für alle Punkte
    - Jeder Punkt ist Fixpunkt.
  - Translationen T:
    - $\mathbf{W} = \mathbf{I}$ und $\mathbf{w} \neq 0$
    - Es gibt keinen Fixpunkt.
  - Drehungen R und Schraubungen R_n:
    - $\mathbb{W} = \left(\begin{array}{ccc|c} \cos\alpha & \sin\alpha & 0 & 0 \\ -\sin\alpha & \cos\alpha & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & w' \\ \hline 0 & 0 & 0 & 1 \end{array}\right)$
    - Der Drehwinkel α ergibt sich aus der Spur der Matrix $\mathbf{W}$: $\cos\alpha = \frac{\mathrm{Sp}(\mathbf{W})-1}{2}$
    - Drehung R: $w' = 0$
    - Schraubung R_n: $w' \neq 0$

Typen von Isometrien II

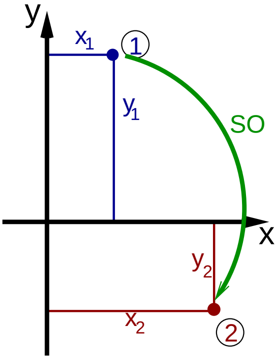
- II. uneigentliche Symmetrieoperationen (2. Art) $\mapsto \det(\mathbf{W}) = -1$
  - Inversion ($\bar{1}$; I)
    - $\mathbf{W} = -\mathbf{I}$, $\mathbf{w}$ beliebig
    - Spiegelung des Raumes am Punkt $\frac{w}{2}$
    - $\det(-\mathbf{I}) = (-1)^3 = -1$
  - Drehinversion
    - Kombination von Drehung R und Inversion $\bar{\mathsf{I}}$
  - Spiegelung und Gleitspiegelung
    - Spiegelung (in einem geeigneten Koordinationsystem):

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

    - d.h. $\det(\mathbf{W}) = -1$, $Sp(\mathbf{W}) = 1$, $\mathbf{W}^2 = \mathbf{I}$
    - $(\mathbf{W}|\mathbf{w})^2 = (\mathbf{W}^2|\mathbf{W}\mathbf{w} + \mathbf{w}) = (\mathbf{I}|\mathbf{t})$
    - Spiegelung: $\mathbf{t} = 0$ (eine Ebene bleibt fest)
    - Gleitspiegelung: $\mathbf{t} \neq 0$

Exkurs: Ableitung der Matrizen der Punktsymmetrieoperationen

- Lagekoordinaten x_1,y_1,z_1 $\mapsto$ symmetrieäquivalente Koordinaten x_2,y_2,z_2

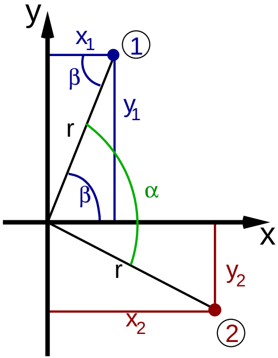


- Symmetrieoperation = 3 × 3-Matrix, die mit (Spalten)-Vektor (x_1,y_1,z_1) multipliziert, die Koordinaten des symmetrieäquivalenten Punktes ergibt:

$$\begin{pmatrix} ? & ? & ? \\ ? & ? & ? \\ ? & ? & ? \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix}$$

Drehung R: Mathematische Beschreibung

- kartesische Koordinaten
- 2-dimensionaler Fall: Drehachse ⊥ Blickrichtung



- Koordinaten der beiden Punkte
  1. $x_1 = r\cos\beta$ und $y_1 = r\sin\beta$
  2. $x_2 = r\cos(\alpha-\beta)$ und $y_2 = -r\sin(\alpha-\beta)$

Drehung R: Mathematische Beschreibung

- Koordinaten der beiden Punkte
  1. $x_1 = r\cos\beta$ und $y_1 = r\sin\beta$
  2. $x_2 = r\cos(\alpha-\beta)$ und $y_2 = -r\sin(\alpha-\beta)$
- mit (s. Bronstein)
  - $\cos(\alpha-\beta) = \cos\alpha\cos\beta + \sin\alpha\sin\beta$
  - $\sin(\alpha-\beta) = \sin\alpha\cos\beta - \cos\alpha\sin\beta$
- folgt für die Koordinaten des tranformierten Punktes 2:
  - $x_2 = r\cos\alpha\cos\beta + r\sin\alpha\sin\beta = x_1\cos\alpha + y_1\sin\alpha$
  - $y_2 = -r\sin\alpha\cos\beta + r\cos\alpha\sin\beta = -x_1\sin\alpha + y_1\cos\alpha$
- und damit für die Matrix im zweidimensionalen Fall:

$$\begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha \\ -\sin\alpha & \cos\alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \end{pmatrix}$$

- und entsprechend in 3 Dimensionen:

$$\begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha & 0 \\ -\sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Zusammenfassung: Matrizen der Punkt-Symmetrieoperationen

- Basis-Symmetrieoperationen

Drehung R (Drehwinkel α)

$$\begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha & 0 \\ -\sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Spiegelung $(m \perp z)$

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

Inversion I (Punktspiegelung)

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

Zusammenfassung: Matrizen der Punkt-Symmetrieoperationen

- Basis-Symmetrieoperationen

Drehung R (Drehwinkel α)

$$\begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha & 0 \\ -\sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Spiegelung $(m \perp z)$

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

Inversion I (Punktspiegelung)

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

- Zusammengesetzte Symmetrieoperationen
  - = Produkte der Basis-Symmetrieoperationen

Drehungspiegelung S_n (Drehwinkel α)

$$\begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha & 0 \\ -\sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Drehinversion $\bar{n}$ (Drehwinkel α)

$$\begin{pmatrix} -\cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & -\cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Basiswechsel I: Transformation der Basisvektoren

- Basis: $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$
- Transformation in neue Basis $\mathbf{a}'$, $\mathbf{b}'$, $\mathbf{c}'$
  - gleicher Ursprung: $\mathbf{P}$
  - Verschiebung: $\mathbf{p}$
  - zusammen: $\begin{pmatrix}\mathbf{a}' & \mathbf{b}' & \mathbf{c}'\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\mathbf{a} & \mathbf{b} & \mathbf{c}\end{pmatrix}\mathbf{P} + \mathbf{p}$
  - oder mit der geränderten Matrix: $\mathbb{P} = \begin{pmatrix}\mathbf{P} & \mathbf{p} \\ \mathbf{o} & 1\end{pmatrix}$

$$\begin{pmatrix}\mathbf{a}' & \mathbf{b}' & \mathbf{c}' & 0\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\mathbf{a} & \mathbf{b} & \mathbf{c} & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}P_{11} & P_{21} & P_{13} & p_1 \\ P_{12} & P_{22} & P_{23} & p_2 \\ P_{13} & P_{23} & P_{33} & p_3 \\ 0 & 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

(Basis = Vektoren!)

- Transformation des metrischen Tensors $\mathbf{G}$

real $\mathbf{G} = \mathbf{P}^t\mathbf{G}\mathbf{P}$
reziprok $\mathbf{G}^* = \mathbf{Q}\mathbf{G}^*\mathbf{Q}^t$

- Volumenänderung der Basiszelle: $V' = \det(\mathbf{P})V$

Basiswechsel II: Transformation von Punkt(Atom-)koordinaten

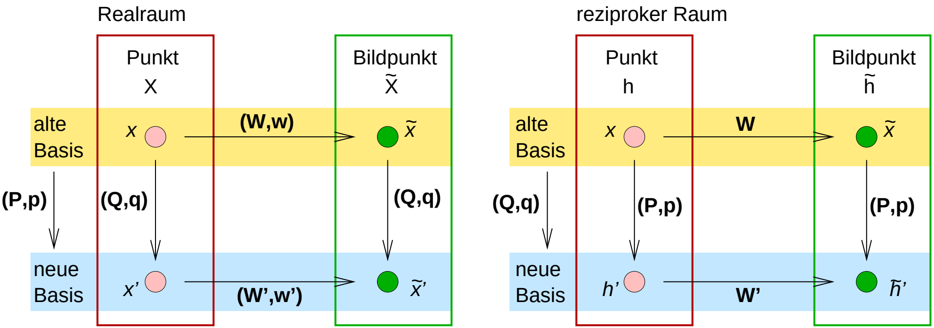
- Positionsvektor: $\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c} = \begin{pmatrix} \mathbf{a} & \mathbf{b} & \mathbf{c} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$
- Transformation der Koeffizienten des Positionsvektors:
  - $\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \mathbf{Q} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \mathbf{q}$
  - oder mit der geränderten Matrix: $\mathbb{Q} = \begin{pmatrix} \mathbf{Q} & \mathbf{q} \\ \mathbf{o} & 1 \end{pmatrix}$

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q_{11} & Q_{21} & Q_{13} & q_1 \\ Q_{12} & Q_{22} & Q_{23} & q_2 \\ Q_{13} & Q_{23} & Q_{33} & q_3 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{pmatrix} \text{ oder kurz } \chi' = \mathbb{Q}\chi$$

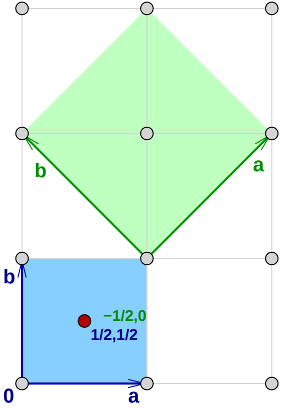
- mit $\mathbb{P} = \mathbb{Q}^{-1} = \begin{pmatrix} \mathbf{P} & \mathbf{p} \\ \mathbf{o} & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{Q}^{-1} & -\mathbf{Q}^{-1}\mathbf{q} \\ \mathbf{o} & 1 \end{pmatrix}$

Basiswechsel III: Realer/reziproker Raum

- Größen, die mit der gleichen Matrix transformieren, sind kovariant:
  - mit $\mathbb{P}$ transformieren:
    - Vektoren im Realraum (z.B. die Basisvektoren $\mathbf{a_i}$)
    - 'Punkte' im reziproken Raum (z.B. Millerindizes h, k, l von Reflexen)
  - mit $\mathbb{Q}$ transformieren:
    - Vektoren im reziproken Raum (z.B. die reziproke Basisvektoren $\mathbf{a_i}^*$)
    - Punkte im realen Raum (z.B. Punktkoordinaten x, y, z)
- Im Bezug auf die reale Basis kovariante Größen sind in Bezug auf die reziproke Basis contravariant.

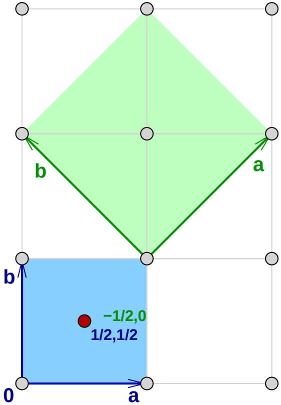


Basiswechsel: 2-dimensionales Beispiel



- Transformation der Basisvektoren mit der Matrix $\mathbb{P} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
- $\mathbb{P}^{-1} = \mathbb{Q} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -1 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
- transformiert die Punktkoordinaten: $\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -1 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$
- Volumenänderung: $V' = \det(\mathbf{P})V$ hier $\det(\mathbf{P}) = 2$

Basiswechsel: 2-dimensionales Beispiel



- Transformation der Basisvektoren mit der geänderten Matrix $\mathbb{P} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
- $\mathbb{P}^{-1} = \mathbb{Q} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -1 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
- Metrischer Tensor (z.B. für $|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}| = 3$)
  $\mathbf{G}' = \mathbf{P}^t\mathbf{G}\mathbf{P} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 9 & 0 \\ 0 & 9 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} =$
  $\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 9 & -9 \\ 9 & 9 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 18 & 0 \\ 0 & 18 \end{pmatrix}$
- Zellparameter: $|\mathbf{a}'| = |\mathbf{b}'| = \sqrt{18} = 3\sqrt{2} = 4.24$

Beschreibung von Kristallstrukturen, Standardisierung

- Beschreibung einer Kristallstruktur:
  1. Gitterparameter a, b, c, α, β und γ
  2. Raumgruppe (Hermann-Mauguin Symbol, Nummer, ggf. Ursprung („origin choice“)
  3. Koordinaten je eines Atoms eines Punktorbits
- Standardisierung (z.B. STRUCTURE TIDY[1], in PLATON enthalten, ICSD)
  - konventionelle Aufstellung der Raumgruppe gemäß IT A
    - Ursprung im Inversionszentrum („origin choice 2 “)
      - kubisch: z.B. $Fd\bar{3}m$
      - tetragonal: z.B. $I4_1/amd$, $I4_1/acd$,
      - orthorhombisch: z.B. $Ccce$, $Fddd$
    - monoklin: ausgezeichnete Achse b („cell choice 1“)
    - R-Raumgruppen mit hexagonalen Achsen
  - reduzierte Elementarzelle
    - $a \leq b \leq c$
    - triklin: α, β, γ alle 60 - 90 ° oder alle 90 ... 120 °
  - Atomkoordinaten
    - $0 \leq x, y, z < 1$; minimaler Wert für $\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ (Γ)
  - Reihenfolge der Atome nach absteigender Wyckoff-Symmetrie gemäß IT-A

[1] L. M. Gelato, E. Parthé: STRUCTURE TIDY: A computer program to standardize structure data, *J. Appl. Crystallogr.* **A46**, 467-473 (1990).

Beispiel: $KHg_2 = CeCu_2$

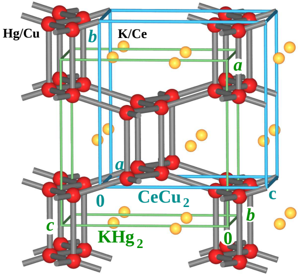
- KHg_2
- E. J. Duwell, N. C. Baenzinger, *Acta Crystallogr.* **8**, 705 (1955).
- orthorhombisch, $Imma$
- a=810 pm, b=516 pm, c=877 pm
-

K	$4e$	0	$\frac{1}{4}$	0.703
Hg	$8i$	0.198	$\frac{1}{4}$	0.087

- $CeCu_2$[1]
- A. C. Larson, D. T. Cromer, *Acta Crystallogr.* **14**, 73 (1961).
- orthorhombisch, $Imma$
- a=443 pm, b=705 pm, c=754 pm
-

Ce	$4e$	0	$\frac{1}{4}$	0.538
Cu	$8h$	0	0.051	0.165

- KHg_2: Achstausch b, a, $-c$
- für $Imma \mapsto$ Verschiebung um $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$
- $+\ \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ (I-Zentrierung)
- Inversion aller Atomparameter
- $\mapsto$ K: 0, $\frac{1}{4}$, 0.548
- $\mapsto$ Hg: 0, 0.052, 0.163



[1] Zitat: „… can be considered as a new type …“

Isotypie

- Isotypie, gleicher Strukturtyp

Definition

Die Kristallstrukturen zweier Elemente/Verbindungen sind isotyp, wenn sie das gleiche Bauprinzip und die gleiche Raumgruppe haben.

- 1:1-Beziehung zwischen allen Atomlagen
- ~~gleiche Wyckoff Sequenz~~ (s.o. und s.u.)
- Absolutwerte der Gitterparameter nicht zu unterschiedlich, quantifizierbar mit*:

$$\Delta(a) = \frac{(\frac{b_1}{a_1})(\frac{c_1}{a_1})}{(\frac{b_2}{a_2})(\frac{c_2}{a_2})}$$

- nur geringe Abweichungen der Atomkoordinaten, quantifizierbar mit* (!! Σ)

$$\Delta(x) = \frac{\Sigma m \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (y_1 - y_2)^2}}{\Sigma m}$$

- Abweichung insgesamt (=0 bei kompletter Übereinstimmung, s.a. **)

$$\Delta = [\sqrt{2}\Delta(x) + 1]\Delta(a) - 1$$

- Benennung des Strukturtyps

---

* 1,2: Strukturen 1 und 2; m: Multiplizität der Punktlage; ** BCS: COMPSTRU

Abweichungen von den Standardisierungs-„Regeln“

- Abweichungen kommen vor und können sinnvoll sein ...
  - ältere Literatur
  - Anpassung an Gruppe-Untergruppe-Stammbäume (s.u.)
    - tetragonal: Zentrierungen, z.B. F statt I
    - rhomboedrisch: Rhomboeder-Aufstellung (keine R-Zentierung)
    - hexagonal: H-Zentrierung $(\pm(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0))$
    - orthorhombisch: Achs-Vertauschung (Tab. 3.2. in IT-A)
    - monoklin: bei Zentrierung oder Gleitspiegelebenen (z.B. $P12_1/n1$ – $P2_1/c$, $C2/c$ – $A2/a$, s. IT-A)
    - $\mapsto$ Basiswechsel
    - $\mapsto$ Symmetrie (ggf. Winkeländerungen) beachten
  - Molekül-Strukturen (Koordinaten)
    - Wahl so, dass komplettes Molekül entsteht
    - gewohnte, chemisch sinnvolle Nummerierung/Reihenfolge der Atome
  - ...
- Nachteile ...
  - nicht vollständig tabelliert
  - von vielen Programmen nicht unterstützt

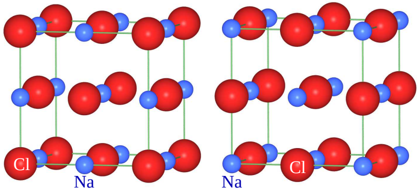
Abweichungen von den Standardisierungs-„Regeln“

- Abweichungen kommen vor und können sinnvoll sein ...
  - ältere Literatur
  - Anpassung an Gruppe-Untergruppe-Stammbäume (s.u.)
    - tetragonal: Zentrierungen, z.B. F statt I
    - rhomboedrisch: Rhomboeder-Aufstellung (keine R-Zentierung)
    - hexagonal: H-Zentrierung $(\pm(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0))$
    - orthorhombisch: Achs-Vertauschung (Tab. 3.2. in IT-A)
    - monoklin: bei Zentrierung oder Gleitspiegelebenen (z.B. $P12_1/n1$ – $P2_1/c$, $C2/c$ – $A2/a$, s. IT-A)
    - $\mapsto$ Basiswechsel
    - $\mapsto$ Symmetrie (ggf. Winkeländerungen) beachten
  - Molekül-Strukturen (Koordinaten)
    - Wahl so, dass komplettes Molekül entsteht
    - gewohnte, chemisch sinnvolle Nummerierung/Reihenfolge der Atome
  - ...
- Nachteile ...
  - nicht vollständig tabelliert
  - von vielen Programmen nicht unterstützt

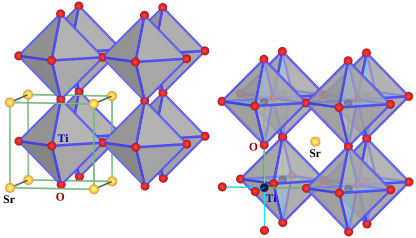
$\Longrightarrow$ darüber hinaus äquivalente Beschreibungen $\Longrightarrow$

Äquivalente Beschreibungen von Kristallstrukturen

- für alle Raumgruppen außer $Im\bar{3}m$ und $Ia\bar{3}d$ $\mapsto$ verschiedene Möglichkeiten der Strukturbeschreibung
- ! sehr ! wichtig für Gruppe-Untergruppe-Beziehungen
- Beispiele:
  1. NaCl-Struktur ($Fm\bar{3}m$: Cl auf $4a$: 0,0,0; Na auf $4b$: $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ oder $\Leftrightarrow$)
  2. Perowskit, $SrTiO_3$ ($Pm\bar{3}m$: Sr auf $1a$: 0,0,0 oder $1b$: $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$
  3. AlB_2 ($P6/mmm$: Al auf 0,0,0 oder 0,0,$\frac{1}{2}$)
- Zahl äquivalenter Beschreibungen (i.) und Transformation zwischen ihnen (ii.) $\mapsto$ euklidischer Normalisator der Raumgruppe $\mathcal{G}$



2 × Kochsalz-Struktur



2 × Perowskit-Struktur

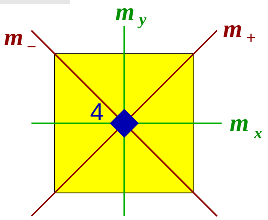
Normalisatoren von Gruppen (allgemein)

Definition

Alle Elemente $g_i \in \mathcal{G}$, die eine Untergruppe $\mathcal{H} < \mathcal{G}$ auf sich selber abbilden ($\mathcal{H} = g_i^{-1}\mathcal{H}g_i$), sind Elemente einer Gruppe $\mathcal{N}_{\mathcal{G}}(\mathcal{H})$, die man den Normalisator von $\mathcal{H}$ in $\mathcal{G}$ nennt.

- Der Normalisator $\mathcal{N}_{\mathcal{G}}(\mathcal{H})$ ist eine 'Zwischengruppe' zwischen $\mathcal{G}$ und $\mathcal{H}$.
- $\mathcal{H}$ ist eine normale/invariante Untergruppe von $\mathcal{N}_{\mathcal{G}}(\mathcal{H})$ ($\mathcal{H} \trianglelefteq \mathcal{N}_{\mathcal{G}}(\mathcal{H})$).
- Normalisatoren von Raumgruppen ermöglichen es, die Zahl und Art möglicher Zweige eines Bärnighausen-Stammbaums zu ermitteln.
- Ein spezieller (HIER nützlicher) Normalisator ist der Euklidische Normalisator $\Downarrow$

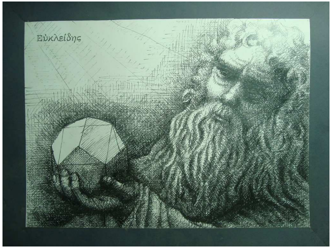
Beispiel (2D, PG)



- $\mathcal{G} = \{1, 2, 4_+, 4_-, m_x, m_y, m_+, m_-\}$ (PG: $4mm$)
- $\mathcal{H} = \{1, m_+\}$ (PG: m)
- $\mathcal{N}_{\mathcal{G}}(\mathcal{H}) = \{1, 2, m_+, m_-\}$ (PG: $2mm$)

Euklidische Normalisatoren der Raumgruppen

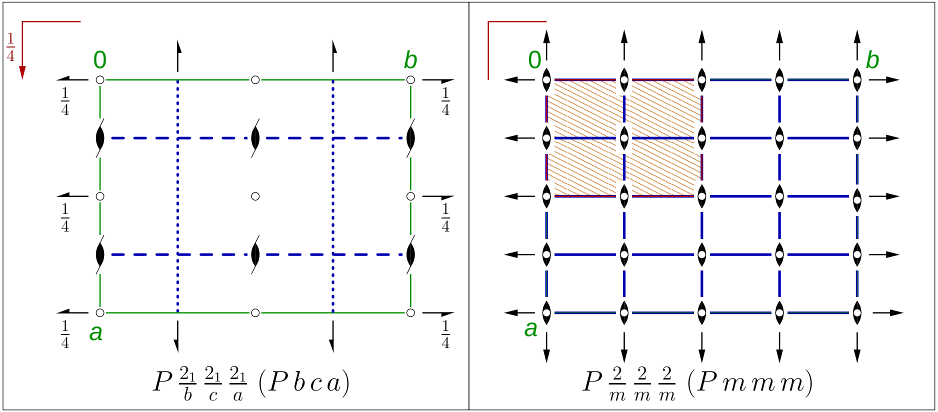
- Die euklidische Gruppe $\mathcal{E}$ umfasst alle Isometrien (beliebige verzerrungsfreie Abbildungen) des 3-dimensionalen Raums.
- Alle Raumgruppen sind Untergruppen von $\mathcal{E}$ ($\mathcal{G} \leq \mathcal{E}$).
- Der euklidische Normalisator $\mathcal{N}_{\mathcal{E}}(\mathcal{G})$ einer Raumgruppe $\mathcal{G}$ ...
  - ... ist eine höhersymmetrische Gruppe als die Raumgruppe $\mathcal{G}$ selber (kleinere Zelle und/oder mehr Symmetrieelemente).
  - ... beschreibt anschaulich die 'Symmetrie der Symmetrie'.
  - ... ist nützlich zur Bestimmung der ...
    - ...äquivalenten Aufstellungen einer Struktur.
    - ...Zweige von Gruppe-Untergruppe-Stammbäumen.
- $\mathcal{N}_{\mathcal{E}}(\mathcal{G})$ für alle Raumgruppen $\mathcal{G}$ tabelliert:
  - IT-A: Tabellen 15.2.1.3 und 15.2.1.4 oder BCS: `NORMALIZER`.



Euklid

griechischer Mathematiker, 3 Jhd. v. Chr.

Beispiel: $P\,b\,c\,a$



Tabellen der Euklidischen Normalisatoren

Space group $\mathcal{G}$ (H.-M. symbol)	Euclidean normalizer $\mathcal{N}_\epsilon(\mathcal{G})$: H.-M. symbol	Euclidean normalizer $\mathcal{N}_\epsilon(\mathcal{G})$: Basis vectors	Additional generators for $\mathcal{N}_\epsilon(\mathcal{G})$: Translations	Additional generators for $\mathcal{N}_\epsilon(\mathcal{G})$: Inversion through a centre at	Additional generators for $\mathcal{N}_\epsilon(\mathcal{G})$: Further generators	Index of $\mathcal{G}$ in $\mathcal{N}_\epsilon(\mathcal{G})$
....						
$P1\,2_1\,1$	$Z^1 12/m1$	$\frac{1}{2}\mathbf{a},\ \epsilon\mathbf{b},\ \frac{1}{2}\mathbf{c}$	$\frac{1}{2},0,0;\ 0,s,0;\ 0,0,\frac{1}{2}$	0,0,0		$(4\cdot\infty)\cdot 2\cdot 1$
$P12_1/m1$	$P12/m1$	$\frac{1}{2}\mathbf{a},\ \frac{1}{2}\mathbf{b},\ \frac{1}{2}\mathbf{c}$	$\frac{1}{2},0,0;\ 0,\frac{1}{2},0;\ 0,0,\frac{1}{2}$			$8\cdot 1\cdot 1$
$Pbca$	$Pmmm$	$\frac{1}{2}\mathbf{a},\ \frac{1}{2}\mathbf{b},\ \frac{1}{2}\mathbf{c}$	$\frac{1}{2},0,0;\ 0,\frac{1}{2},0;\ 0,0,\frac{1}{2}$			$8\cdot 1\cdot 1$
$Cmcm$	$Pm2/mm$	$\frac{1}{2}\mathbf{a},\ \frac{1}{2}\mathbf{b},\ \frac{1}{2}\mathbf{c}$	$\frac{1}{2},0,0;\ 0,0,\frac{1}{2}$			$4\cdot 1\cdot 1$
$P4/mbm$	$P4/mmm$	$\frac{1}{2}(\mathbf{a}-\mathbf{b}),\ \frac{1}{2}(\mathbf{a}+\mathbf{b}),\ \frac{1}{2}\mathbf{c}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0;\ 0,0,\frac{1}{2}$			$4\cdot 1\cdot 1$
$P6/mmm$	$P6/mmm$	$\mathbf{a},\ \mathbf{b},\ \frac{1}{2}\mathbf{c}$	$0,0,\frac{1}{2}$			$2\cdot 1\cdot 1$
$Pm\bar{3}m$	$Im\bar{3}m$	$\mathbf{a},\ \mathbf{b},\ \mathbf{c}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$			$2\cdot 1\cdot 1$
$F\bar{4}3m$	$Im\bar{3}m$	$\frac{1}{2}\mathbf{a},\ \frac{1}{2}\mathbf{b},\ \frac{1}{2}\mathbf{c}$	$\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$	0, 0, 0		$4\cdot 2\cdot 1$
$Fm\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$	$\frac{1}{2}\mathbf{a},\ \frac{1}{2}\mathbf{b},\ \frac{1}{2}\mathbf{c}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$			$2\cdot 1\cdot 1$

- $Pbca$: Index von $\mathcal{G}$ in $\mathcal{N}_\epsilon(\mathcal{G}) = 8$; 4 Translationen

1. NaCl: $Fm\bar{3}m$: Index 2, 2 äquivalente Beschreibungen , Bezug s. „Translations“
2. Perowskit: $Pm\bar{3}m$: dito
3. AlB_2: $P6/mmm$, Verschiebung um $\frac{1}{2}\mathbf{c}$
4. Zinkblende: $F\bar{4}3m$: 4 Beschreibungen (’Translations’, ’Inversion’)

Auszug aus Tab. 15.2.1.3 und 15.2.1.4 in IT-A; s.a. BCS: NORMALIZER

Generelles zu Gruppe-Untergruppe-Beziehungen in der Festkörperchemie

- Strukturzusammenhänge in der Kristallchemie*
  1. Verzerrungen (elektronisch, sterisch, p/T-induziert) ▸ Symmetrieprinzip
     - Anpassung der Koordinationen an Größenverhältnisse (Perowskite, ▸ AMO_2, ...)
     - Jahn-Teller-Verzerrungen ($d^{8,9}$)
     - Peierls-Verzerrungen, Ausbildung von M-M-Wechselwirkungen (d^1)
     - stereochemische aktive 'Lone-Electron Pairs' (s^2-Kationen)
     - Änderungen des Bindungstyps, 'Sekundäre' Wechselwirkungen, ...
  2. Ordnungsvarianten (Überstrukturen) ▸ Strukturchemie
     - Substitution symmetrieäquivalenter Positionen durch verschiedene Elemente
       z.B.: b.c.c. → β-Messing/CsCl; Diamant → Zinkblende
  3. 'aufgefüllte' Varianten ▸ Strukturchemie
     - Lücken-aufgefüllt: partielle Besetzung symmetrieäquivalenter Lücken
       z.B.: f.c.c. → $CdCl_2$; h.c.p. → CdI_2
     - Bindungs-aufgefüllt: $E{-}E \longrightarrow E{-}Q{-}E$
       z.B. Si → SiO_2 (Cristobalith)
- Phasenumwandlungen ↦ morgen, Holger Kohlmann
  1. displazive Phasenübergänge (z.B.: Tief/Hoch-Quarz)
  2. Ordnungs/Unordungs-Übergänge (rekonstruktiv) (z.B. $\beta \rightarrow \beta'$-Messing)
- Zwillingsbildung ↦ morgen, Oliver Oeckler

---

*Struktur-Beschreibung, -Verständnis (räumlich, elektronisch), -Lösung, -Vorhersage; physikalische Eigenschaften

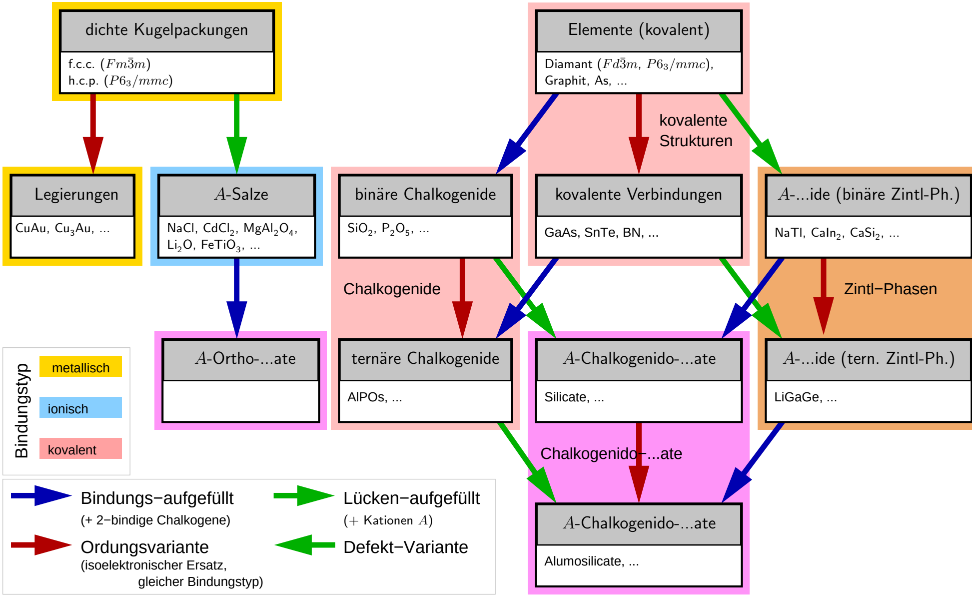
H. Bärnighausen (1980[1] und gestern)

1. Im festen Zustand besteht eine ausgeprägte Tendenz nach möglichst hochsymmetrischen Anordnungen der Atome[2].
2. Durch spezielle Eigenschaften von Atomen oder deren Baugruppen kann die höchstmögliche Symmetrie oft nicht erreicht werden; die Abweichungen von der Idealsymmetrie sind aber meist recht klein (*Pseudosymmetrie*)[3].
3. Bei Phasenumwandlungen und bei Festkörperreaktionen, die zu Produkten mit niedrigerer Symmetrie führen, werden häufig Symmetrieeigenschaften der Ausgangssubstanz indirekt konserviert, und zwar durch eine entsprechende Orientierung von Domänen.[4]

zur Übersicht

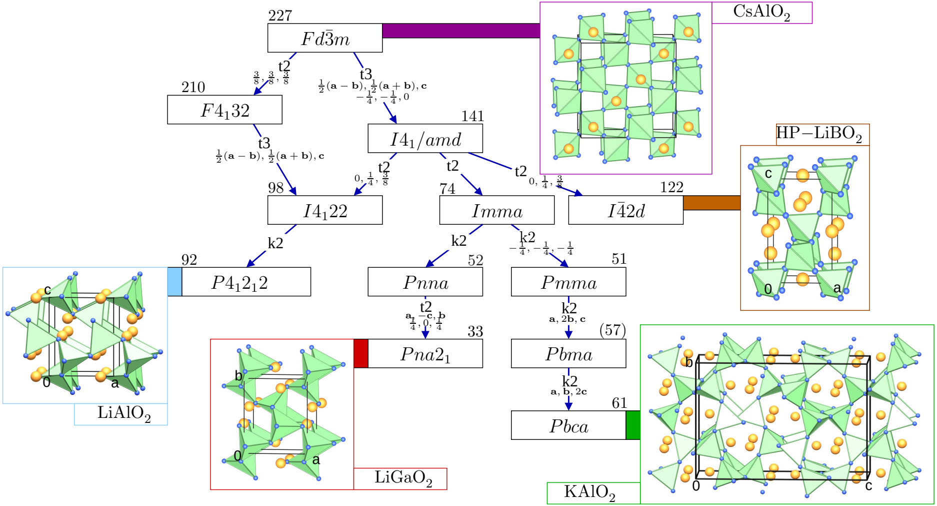
[1] H. Bärnighausen, *MATCH, Commun. Math. Comput. Chem.* **9**, 139-175 (1980); [2] s.a. F. Laves (1957), G. O. Brunner (1971); [3] s.a. E. Fedorow (1904), P. Niggli (1926); [4] s.a. J. D. Bernal/A. L. Mackay (1965)

Gruppe/Untergruppe-Beziehungen in der Kristallchemie



zur Übersicht

Vereinfachter 'Stammbaum' der Tetraeder-Raumnetzstrukturen $A^{\mathrm{I}}M^{\mathrm{III}}\mathrm{O}_2$



▸ zur Übersicht

G. Frisch, C.R., *Z. Naturforsch.* **59b**, 771 (2004); S. C. Engelhardt, G. Frisch, F. Emmerling, C.R., *Z. Kristallogr. Suppl.* **24**, 2146 (2007); J. Nuss, N. Z. Ali, M. Jansen, *Acta Crystallogr.* **B63**, 719 (2007).

Gruppenaxiome (Wdh.)

Gruppenaxiome

1. Eine *Gruppe* $\mathcal{G}$ ist eine Menge von Elementen g_i, zwischen denen eine Verknüpfung besteht, so dass jedem geordneten Paar g_i, g_j genau ein Element $g_k \in \mathcal{G}$ zugeordnet ist. (Abgeschlossenheit)
2. Die Verknüpfung ist *assoziativ*.
3. Es gibt ein Neutralelement e für das gilt:
$$eg_i = g_ie = g_i \text{ für alle } g_i \in \mathcal{G}$$
4. Für alle Elemente g gibt es ein inverses Element g^{-1} für das gilt:
$$gg^{-1} = g^{-1}g = e$$

- Anzahl der Elemente $|\mathcal{G}|$ der Gruppe $\mathcal{G}$ nennt man die Ordnung der Gruppe.
  - z.B. Punktgruppen: endliche Gruppen
  - z.B. Raumgruppen: unendliche Gruppen
- Ordnung k eines Elementes: $g^k = e$
  - z.B. vierzählige Drehachse: $k = 4$
- Kommutative/Abelsche Gruppen: $g_ig_k = g_kg_i$

Untergruppen

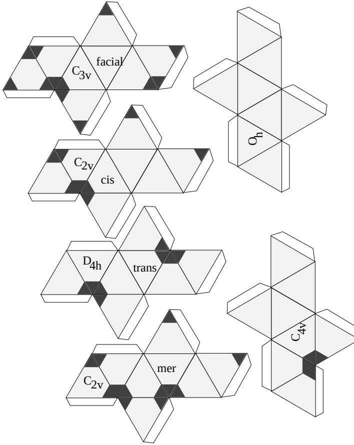
- Beliebige Untermengen $A = \{a_1, a_2, ...\}$ heissen Komplexe aus $\mathcal{G}$.
- Komplexe, die die Gruppenaxiome erfüllen, sind Untergruppen von $\mathcal{G}$:
$$\mathcal{H} \leq \mathcal{G}$$
- $\mathcal{H} < \mathcal{G}$ ist maximale Untergruppe von $\mathcal{G}$, wenn es keine Gruppe $\mathcal{Z}$ gibt, für die $\mathcal{H} < \mathcal{Z} < \mathcal{G}$ gilt.
- umgekehrt: Ist $\mathcal{H}$ eine maximale Untergruppe von $\mathcal{G}$, dann nennt man $\mathcal{G}$ eine minimale Obergruppe von $\mathcal{H}$.
- Für den Index (i) gilt:
  - bei endlichen Gruppen: $i = \frac{|\mathcal{G}|}{|\mathcal{H}|}$
  - bei unendlichen Gruppen: $i = |\mathcal{G} : \mathcal{H}|$
  (z.B. für die Kristallographie: obwohl beide Gruppen unendlich sind, kann man sagen, dass z.B. eine t3-Untergruppe nur $\frac{1}{3}$ der Symmetrien der Obergruppe hat)

- Nebenklassenzerlegung (coset decomposition)
  - Die Nebenklassenzerlegung separiert die Elemente einer Gruppe $\mathcal{G}$.
  - Die Untergruppe $\mathcal{H}$ einer Gruppe $\mathcal{G}$ ($\mathcal{H} < \mathcal{G}$) bildet die erste Nebenklasse.
  - Der Komplex $g_2\mathcal{H}$ mit einem Element g_2, das nicht in dieser Untergruppe enthalten ist, bildet die zweite (hier linke) Nebenklasse.
  - Aus einem Element g_3 aus $\mathcal{G}$, das nicht in den obigen Nebenklassen enthalten ist, bildet man den Komplex $g_3\mathcal{H}$, die dritte Nebenklasse.
  - ... usw., bis alle Elemente aus $\mathcal{G}$ einer Nebenklasse zugeordnet sind.
- Normalteiler (invariant subgroup)
  - Für einen Normalteiler $\mathcal{N}$ liefern die rechte und die linke Nebenklassenzerlegung die gleichen Nebenklassen.
- Faktorgruppe
  - Die Nebenklassen einer Gruppe nach einem Normalteiler $\mathcal{N}$ bilden eine Gruppe, die Faktorgruppe $\mathcal{F}$.

(Unter)Gruppen in der Molekülchemie und Kristallographie I

- Die Molekülsymmetrie bildet eine endliche Gruppe, die Punktgruppe $\mathcal{P}$ des Moleküls.
  - Die kristallographischen Punktgruppen der Moleküle sind entweder Untergruppen der kubischen PG $\frac{4}{m}\,\bar{3}\,\frac{2}{m}$ (Ordnung 48) oder der hexagonalen PG $\frac{6}{m}\,\frac{2}{m}\,\frac{2}{m}$ (Ordnung 24)*.
- Die Menge aller Symmetrieoperationen (Isometrien) einer Kristallstruktur heißt die Raumgruppe $\mathcal{G}$ dieser Kristallstruktur.
- Die Punktgruppe $\mathcal{P}$ einer Kristallstruktur ist die Symmetriegruppe des Bündels der Flächennormalen.
- Die Menge aller Symmetrieoperationen einer Punkt/Raum-Gruppe, welche einen Punkt festlassen, heißt die Lagesymmetriegruppe $\mathcal{S}$ (Stabilisator) diese Punktes.
  - $\mathcal{S}$ ist eine Untergruppe von $\mathcal{P}$ bzw. $\mathcal{G}$.
  - Punkte allgemeiner Lage: $\mathcal{S} = \mathcal{I}$ (nur Identität)

Beispiel Untergruppen von Punktgruppen



Substitutionsmuster oktaedrischer Komplexe

* vollständige Diagramme s. IT-A Kap. 10.1.

Gruppen in der Kristallographie II

- Die Menge aller Translationen einer Raumgruppe $\mathcal{G}$ nennt man die Translationengruppe $\mathcal{T}(\mathcal{G})$.
- $\mathcal{T}(\mathcal{G})$ ist eine Untergruppe $\mathcal{H}$ der Raumgruppe ($\mathcal{H} < \mathcal{G}$).
- $\mathcal{T}(\mathcal{G})$ ist ein Normalteiler von $\mathcal{G}$ ($\mathcal{T} \trianglelefteq \mathcal{G}$).
- Bei der Nebenklassenzerlegung von $\mathcal{G}$ nach $\mathcal{T}$ stehen in jeder Nebenklasse genau die Elemente, die den gleichen Matrixteil besitzen. Jede Matrix $\mathbf{W}$ ist für ihre Nebenklasse charakteristisch.
- Die Faktorgruppe $\mathcal{G}/\mathcal{T}$ ist isomorph zur Punktgruppe $\mathcal{P}_{\mathcal{G}}$.

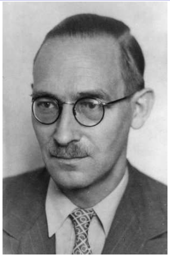
... für Gruppe-Untergruppe-Beziehungen (zusätzlich) wichtig ... (s.u.)

- Konjugation/konjugierte Untergruppen/Konjugiertenklassen
- Normalisatoren (allgemein, Euklidisch)

Klassifizierung maximaler Untergruppen $\mathcal{H}$ der Raumgruppen $\mathcal{G}$

Satz von HERMANN (1929)

Eine maximale Untergruppe einer Raumgruppe ist entweder translationengleich oder klassengleich.



Carl Hermann (1898-1961)[1]

translationen-gleich (t)

- Translationengitter unverändert $\mapsto$ gleiche Größe der primitiven (!) Elementarzelle
- Ausdünnung der Symmetrie innerhalb der EZ (**W**)
- $\mathcal{T}_H = \mathcal{T}_G$ und $\mathcal{P}_H < \mathcal{P}_G$

klassen-gleich (k)

- Fortfall von Translationssymmetrie (**w**) $\mapsto$ Vergrößerung der primitiven Elementarzelle
- Gruppe und Untergruppe gehören zur gleichen Kristallklasse
- $\mathcal{T}_H < \mathcal{T}_G$ und $\mathcal{P}_H = \mathcal{P}_G$
  - Spezialfall: isomorph (i)
    - Gruppe und Untergruppe gehören zum gleichen/enantiomorphen Raumgruppentyp (erlaubte Indizes: Primzahlen p; tetragonal/hexagonal: auch p^2; kubisch: auch p^3)

erlaubte Indizes:
(außer bei isomorph)
- trikl. - tetr.: $i = 2$
- trig./hex.: i=2, 3
- kubisch: i=2, 3, 4

[1] http://staff-www.uni-marburg.de/~fischerw/Hermann.htm; web.archive.org

Untergruppen in IT-A*: Beispiel $\mathcal{G} = Cmce$ (Nr. 64)

Maximal non-isomorphic subgroups

I	[2] $C222_1$	$(1; 2; 3; 4;)+$	translationengleich
	[2] $C112_1/e$ $(P2_1/c)$	$(1; 2; 5; 6)\ +$	
	...		
IIa	[2] $Pmcb$ $(Pbam)$	$1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8$	klassengleich
	[2] $Pbna$ $(Pbcn)$	$1; 2; 3; 4; (5; 6; 7; 8)+(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	(gleiche konventionelle Zelle)
	...		
IIb	none		klassengleich
			(vergrößerte konventionelle Zelle)

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [3] $Cmce$ $(\mathbf{a}' = 3\mathbf{a})$; [3] $Cmce$ $(\mathbf{b}' = 3\mathbf{b})$; [3] $Cmce$ $(\mathbf{c}' = 3\mathbf{c})$

Minimal non-isomorphic supergroups

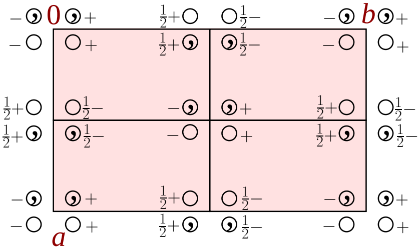
I none — translationeng

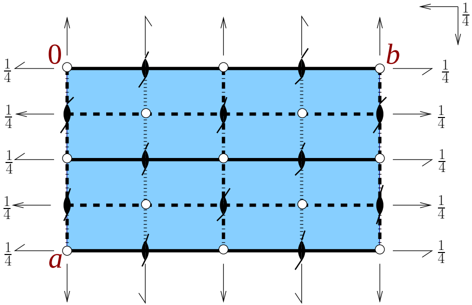
II [2] $Fmmm$; [2] $Pmcm$ $(\mathbf{a}' = \frac{1}{2}\mathbf{a}, \mathbf{b}' = \frac{1}{2}\mathbf{b})$ $(Pmma)$; [2] $Cmme$ $(\mathbf{c}' = \frac{1}{2}\mathbf{c})$ klassengleich

* nur 5. Auflage, bis 2006

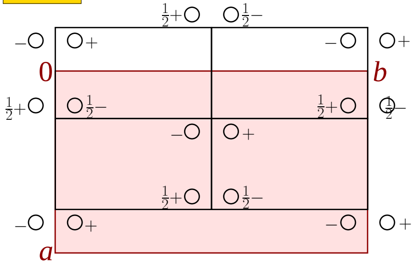
t2-Symmetrieabbau $Cmce \longrightarrow C222_1$

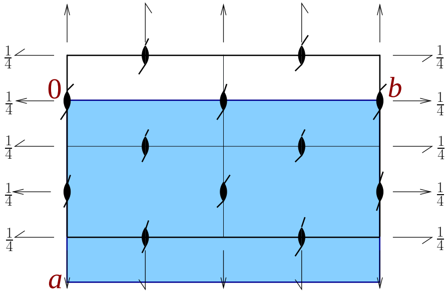
$Cmce$



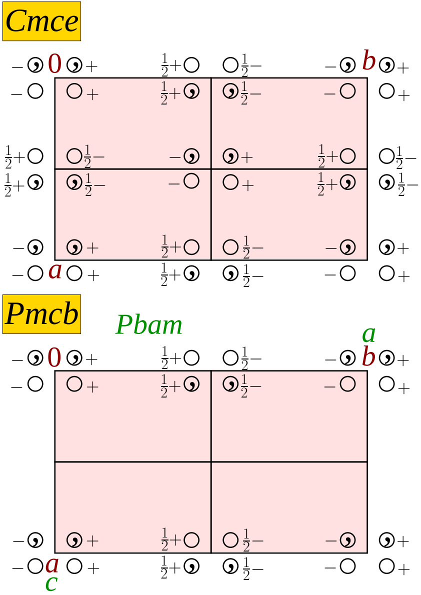


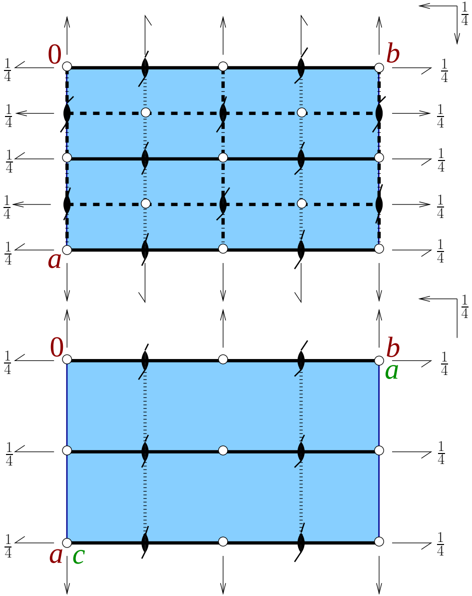
$C222_1$





k2-Symmetrieabbau $Cmce \longrightarrow Pmcb$





Atompositionen (kristallographische Punkt-Orbits)

Kristallographisches Punkt-Orbit

Die Menge aller Punkte, die in einer Raumgruppe symmetrieäquivalent zu einem Punkt sind, nennt man ein *kristallographisches Punkt-Orbit*. Das Orbit kann durch die Koordinaten eines beliebigen seiner Punkte repräsentiert werden.

- alle Koordinatenwerte durch Symmetrie fixiert $\mapsto$ Orbit = Punktlage (Wyckoff-Position)
- bei freien Parametern $\mapsto$ Punktlage umfaßt unendlich viele Punkt-Orbits derselben Lagesymmetrie

Beispiel (Raumgruppe $C\,m\,c\,e$)

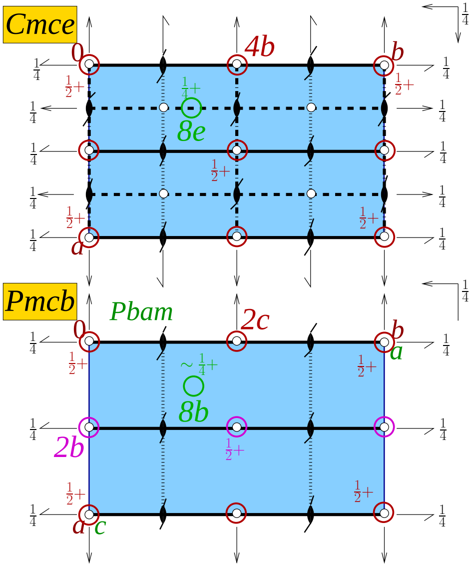
- Punktlage $4b$: $\frac{1}{2}, 0, 0$, Lagesymmetrie $2/m..$, besteht aus einem Orbit
- Punktlage $8e$: $\frac{1}{4}, y, \frac{1}{4}$, Lagesymmetrie .2. hat unendlich viele Orbits

Atompositionen (kristallographische Punkt-Orbits) beim Symmetrieabstieg

- Gruppe-Unterguppe-Beziehung

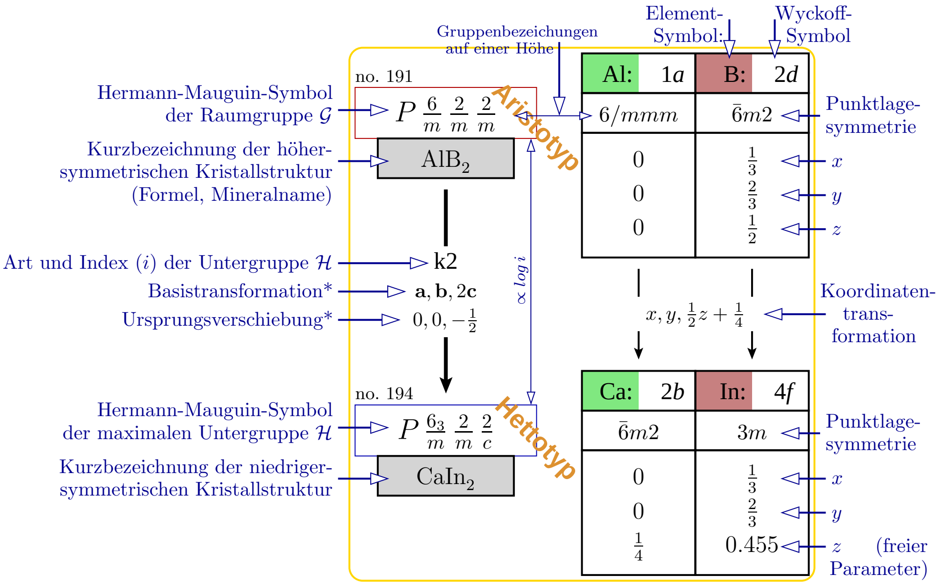
$\mapsto$ eindeutige Beziehungen zwischen Orbits*:

1. Entweder das Orbit spaltet in mehrere Orbits auf ...
   - z.B. $4b$ ($Cmce$) $\xrightarrow{k2}$ $2b$ $(0,0,\frac{1}{2})$ und $2c$ $(0,\frac{1}{2},0)$ ($Pbam$)
   - alle Orbits mit $2/m$-Punktsymmetrie
2. ... oder seine Lagesymmetrie verringert sich ...
   - z.B. $8e$ ($Cmce$) $\xrightarrow{k2}$ $8b$ ($Pbam$)
   - .2. $\mapsto$ 1 (allgemeine Lage)
3. ... oder beides.



*: IT-A1 oder BCS: WYCKSPLIT

Merkblatt zur formalen Darstellung von BÄRNIGHAUSEN-Stammbäumen



Zusammenfassung der Empfehlungen[1]

- Nur Raumgruppen zu nennen, ist ungenügend. Wir vergleichen Kristallstrukturen, nicht Raumgruppen!
- Die vertikalen Abstände zwischen den Raumgruppensymbolen proportional zu den Logarithmen der Indices wählen.
- Basistransformationen und Ursprungsverschiebungen immer nennen. ! Die richtigen Ursprungsverschiebungen verwenden !
- Alle Daten sollen die Verwandtschaft zwischen den Strukturen deutlich hervortreten lassen, daher:
  - Für jede Struktur die Atomkoordinaten aller Atome der asymmetrischen Einheit aufführen. Dabei auf strikte Korrespondenz zwischen den Strukturen achten.
  - Man verfolge, wie sich die Atomlagen von jeder Raumgruppe zu ihren Untergruppen entwickeln. Größere Sprünge bei den Koordinatenwerten sind nicht erlaubt.
  - Zelltransformationen vermeiden, wenn möglich. Lieber nichkonventionelle Aufstellungen der Raumgruppen verwenden. Vollständige Hermann-Mauguin-Symbole verwenden.
- Man leite die Strukturen von einem hochsymmetrischen Aristotyp ab, nicht von einer Struktur mit erniedrigter Symmetrie.

[1] U. Müller

t-Untergruppe: Beispiel I: Hoch↦Tief-Quarz (Verzerrungsvariante)

no. 180

$P\,6_2\,2\,2$

Hochquarz

a=499.7 pm
c=545.7 pm
(860 K)

t2

$0, 0, -\frac{1}{3}$

Si: 3d	O: 6i
222	..2
$\frac{1}{2}$	0.416
0	0.208
$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$

$x, y, z - \frac{1}{3}$

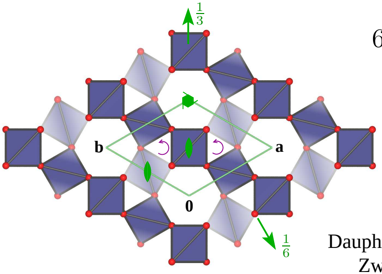
no. 154

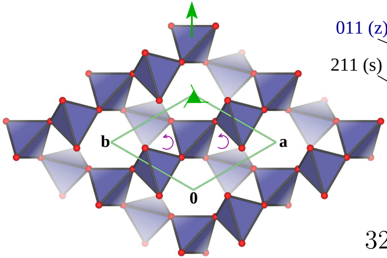
$P\,3_2\,2\,1$

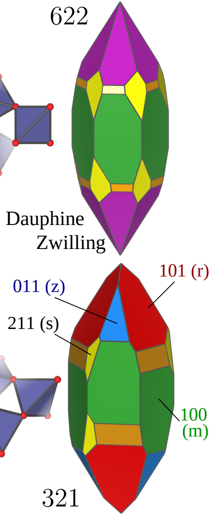
Tiefquarz

a=476.5 pm
c=529.6 pm

Si: 3b	O: 6c
.2.	1
0.470	0.414
0	0.268
$\frac{1}{6}$	0.286



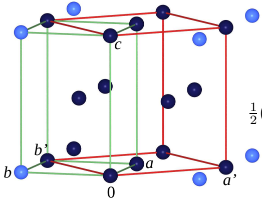




VRML-2 auf ruby und LOKAL

s.a. U. Müller, Anorganische Strukturchemie, S. 324

t-Untergruppe: Beispiel II: f.c.c. (Cu) $\mapsto$ Indium (Verzerrungsvariante)



no. 225

$F\,\frac{4}{m}\,\bar{3}\,\frac{2}{m}$

f.c.c. (Cu)

a=361 pm

t3

$\frac{1}{2}(\mathbf{a}-\mathbf{b}), \frac{1}{2}(\mathbf{a}+\mathbf{b}), \mathbf{c}$

no. 139

$I\,\frac{4}{m}\,\frac{2}{m}\,\frac{2}{m}$

In

a=325 pm
c=487 pm

Cu:	$4a$
$m\bar{3}m$	
0 0 0	

W:	$2a$
$m\bar{3}m$	
0 0 0	

In:	$2a$
$4/mmm$	
0 0 0	

no. 230

$I\,\frac{4}{m}\,\bar{3}\,\frac{2}{m}$

b.c.c. (W)

a=318 pm

t3

no. 139

$I\,\frac{4}{m}\,\frac{2}{m}\,\frac{2}{m}$

In, Pa

a=392.5 pm
c=323.8 pm

vgl. Martensit-Umwandlung

VRML-2 auf ruby und LOKAL

t-Untergruppe: f.c.c. (Cu) $\mapsto$ Indium: IT-A, IT-A1 und BCS dazu

- IT-A, Eintrag unter No. 225/$Fm\bar{3}m$

Maximal non-isomorphic subgroups

I [2] $F\bar{4}3m$ (216) (1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12; 37; 38; 39; 40; 41; 42; 43; 44; 45; 46; 47; 48

...

$$\left\{\begin{array}{l} [3]\ F4/m12/m\ (I4/mmm,\ 139)\ (1;2;3;4;13;14;15;16;25;26;27;28;37;38;39;40)+ \\ [3]\ F4/m12/m\ (I4/mmm,\ 139)\ (1;2;3;4;17;18;19;20;25;26;27;28;41;42;43;44)+ \\ [3]\ F4/m12/m\ (I4/mmm,\ 139)\ (1;2;3;4;21;22;23;24;25;26;27;28;45;46;47;48)+ \end{array}\right.$$

- IT-A1, Eintrag unter No. 225/$Fm\bar{3}m$

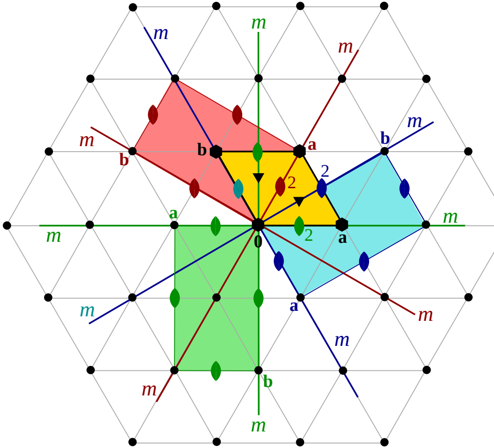
	Axes	Coordinates	Wyckoff positions						
			$4a$	$4b$	$8c$ $48h$	$24d$ $48i$	$24e$ $96j$	$32f$ $96k$	$48g$ $192l$
I Maximal translationengleiche subgroups									
$I4/mmm$ (139)	$\frac{1}{2}(\mathbf{a}-\mathbf{b})$, $\frac{1}{2}(\mathbf{a}+\mathbf{b})$, $\mathbf{c}$	$x-y, x+y, z$	$2a$	$2b$	$4d$ $8i$; $16m$	$4c$;$8f$ $8j$; $16m$	$4e$,$8h$ $16l$; $2\times 12m$	$16n$ $16n$;$32o$	$8g$,$16k$ $3\times 32o$
conjugate:	$\frac{1}{2}(\mathbf{b}-\mathbf{c})$, $\frac{1}{2}(\mathbf{b}+\mathbf{c})$, $\mathbf{a}$	$y-z, y+z, x$							
conjugate:	$\frac{1}{2}(-\mathbf{a}+\mathbf{c})$, $\frac{1}{2}(\mathbf{a}+\mathbf{c})$, $\mathbf{b}$	$-x+z, x+z, y$							

- BCS: SUBGROUPGRAPH und WYCKSPLIT $\mapsto$ morgen, Gemma de la Flor Martin

t-Untergruppen $\mapsto$ Orientierungskonjugation (anschaulich)

- t-Untergruppen $\mapsto$ Orientierungskonjugation
- Elementarzellen von $\mathcal{H}$, $\mathcal{H}'$, $\mathcal{H}''$, ... sind unterschiedlich orientiert $\Rightarrow$
- jede SO gehört genau zu einer der konjugierten Untergruppen
- wegfallende SO $\in \mathcal{G}$ überführen die konjugierten Untergruppen ineinander
- Die Untergruppen $\mathcal{H}$, $\mathcal{H}'$, $\mathcal{H}''$, ...
  - ... sind in $\mathcal{G}$ konjugiert.
  - ... bilden gemeinsam eine Konjugiertenklasse ('class').
  - ... müssen nicht alle einzeln betrachtet werden.
  - ... führen zum gleichen Strukturmodell.

Beispiel (2D, Flächengruppen)



$p6mm \xrightarrow{t3} c2mm$

Konjugation I: Konjugierte Elemente

- Konjugierte Elemente

Definition

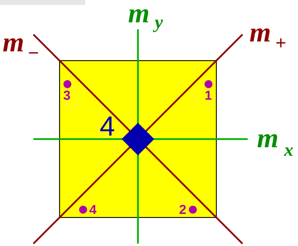
Elemente $g_i, g_j \in \mathcal{G}$ sind konjugiert in $\mathcal{G}$, wenn es ein Element $g_m \in \mathcal{G}$ gibt, für das $g_j = g_m^{-1} g_i g_m$ gilt.

- praktisch/für Symmetriegruppen:

Zwei Symmetrieoperationen sind konjugiert, wenn sie mit Hilfe einer anderen Symmetrieoperation der Gruppe ineinander überführt werden können.

- Beispiel: Symmetrieoperationen des Quadrats ⇒

Beispiel (2D, PG)



- $\mathcal{G} = \{1, 2, 4_+, 4_-, m_x, m_y, m_+, m_-\}$ (PG: $4mm$)
- konjugiert z.B. m_+ und m_-, da $m_- = 4_+ m_+ 4_-$

Konjugation II: Konjugierte Untergruppen

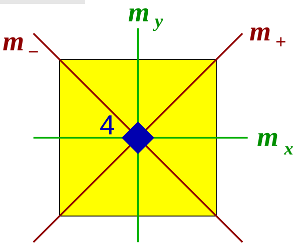
- Konjugierte Elemente: $g_j = g_m^{-1} g_i g_m$
- Konjugierte Untergruppen

Definition

Untergruppen $\mathcal{H}, \mathcal{H}', .. < \mathcal{G}$ sind konjugierte Untergruppen in $\mathcal{G}$, wenn es Elemente $\mathsf{g}_m \in \mathcal{G}$ gibt, für die $\mathcal{H}' = \mathsf{g}_m^{-1} \mathcal{H} g_m$ gilt.
Der Satz $\mathcal{H}$, $\mathcal{H}'$, $\mathcal{H}''$ ... konjugierter Gruppen von $\mathcal{H}$ (eine Konjugiertenklasse, 'conjugacy class') entsteht, wenn g_m alle Elemente von $\mathcal{G}$ durchläuft.

- Konjugierte Untergruppen sind isomorph und von gleicher Ordnung.
- Wenn es nur eine Untergruppe $\mathcal{H}$ gibt, heisst diese *normale*, *invariante* oder selbstkonjugierte Untergruppe ($\mathcal{H} \trianglelefteq \mathcal{G}$).

Beispiel (2D, PG)



- $\mathcal{G} = \{1, 2, 4_+, 4_-, m_x, m_y, m_+, m_-\}$ (PG: $4mm$)
- $\mathcal{H} = \{1, m_+\}$ (PG: m)
- $\mathcal{H}' = \{1, m_-\}$ (PG: m)
- selbstkonjugiert: $\mathcal{H} = \{1, 2, m_+, m_-\}$ (PG $2mm$)

i-Untergruppe: Beispiel I: Quarz$\mapsto AlPO_4$ (Substitutionsvariante)

no. 154

$P\,3_2\,2\,1$

SiO_2

i2

$\mathbf{a}, \mathbf{b}, 2\mathbf{c}$

$0, 0, -\frac{1}{2}$

no. 152

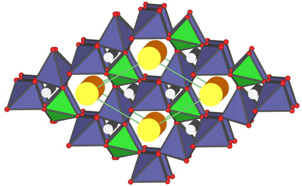
$P\,3_1\,2\,1$

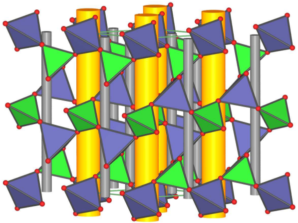
$AlPO_4$

Si: $3b$	O: $6c$
.2.	1
0.470	0.414
0	0.268
$\frac{1}{6}$	0.286

$x, y, \frac{1}{2}z + \frac{1}{4}/\frac{3}{4}$

Al: $3a$	P: $3b$	O1: $6c$	O2: $6c$
.2.	.2.	1	1
0.466	0.467	0.416	0.415
0	0	0.292	0.257
$\frac{1}{3}$	$\frac{5}{6}$	0.398	0.884





VRML auf ruby und LOKAL

i-Untergruppe: Beispiel II: Messing (Verzerrungs/Defekt-Variante)

no. 229
$I\,\frac{4}{m}\,\bar{3}\,\frac{2}{m}$
β-Messing

M:	$2a$
$m\bar{3}m$	
0	
0	
0	

↓ t2

no. 217
$I\,\bar{4}\,3\,m$

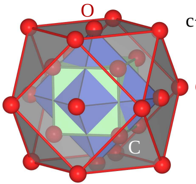
M:	$2a$
$\bar{4}3m$	
0	
0	
0	

↓ i27
3a, 3b, 3c

$\frac{1}{3}x, \frac{1}{3}y, \frac{1}{3}z;\ \pm(\frac{1}{3},0,0); \pm(\frac{1}{3},\frac{1}{3},0);\ \pm(\frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3}); \ldots$

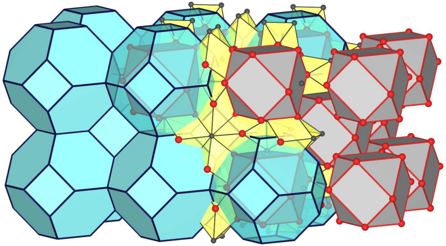
no. 217
$I\,\bar{4}\,3\,m$
γ-Messing

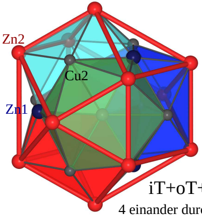
leer: $2b$	Cu1: $8c$	Zn1: $8c$	Cu2: $12e$	Zn2: $24g$
$\bar{4}3m$	$.3m$	$.3m$	$2.mm$	$..m$
0	0.328	0.608	0.356	0.312
0	x	x	0	x
0	x	x	0	0.037
	iT	oT	O	CO



c+C+O+CO (27 Atome)

b.c.c./Mn/f.c.c/Messing: Basispackung





iT+oT+O+CO (26 Atome)

4 einander durchdringende Ikosaeder

k-Untergruppe: Beispiel I: NaCl $\mapsto$ NbO (Defektvariante)

no. 225

$F\,\frac{4}{m}\,\bar{3}\,\frac{2}{m}$

NaCl

a=563.9 pm

k4

no. 221

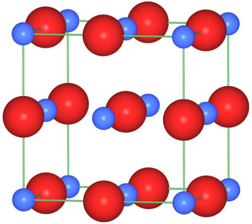
$P\,\frac{4}{m}\,\bar{3}\,\frac{2}{m}$

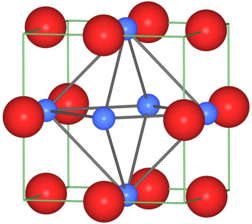
NbO

a=421.2 pm

Na: $4a$	Cl: $4b$
$m\bar{3}m$	$m\bar{3}m$
0	0
0	0
0	$\frac{1}{2}$

□: $1a$	Nb: $3c$	□: $1b$	O: $3d$
$m\bar{3}m$	$4/mmm$	$m\bar{3}m$	$4/mmm$
0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$





k-Untergruppe: NaCl ↦ NbO: IT-A, IT-A1 und BCS dazu

- IT-A, Eintrag unter No. 225/$Fm\bar{3}m$

Maximal non-isomorphic subgroups

I [2] $F\bar{4}3m$ (216) (1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12; 37; 38; 39; 40; 41; 42; 43; 44; 45; 46; 47; 48)+

IIA
[4] $Pm\bar{3}m$ (221) 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12; 13; 14; 15; 16; 17; 18; 19; 20; 21; 22; 23; 24; 25; 26; 27; 28; 29; 30; 31; 32; 33; 34; 35; 36; 37; 38; 39; 40; 41; 42; 43; 44; 45; 46; 47; 48
[4] $Pm\bar{3}m$ (221) 1; 2; 3; 4; 13; 14; 15; 16; 25; 26; 27; 28; 37; 38; 39; 40; (9; 10; 11; 12; 17; 18; 19; 20 33; 34; 35; 36; 41; 42; 43; 44) + $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; 5; 6; 7; 8; 21; 22; 23; 24; 29; 30; 31; 32; 45; 46; 47; 48) + $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$
[4] $Pm\bar{3}m$ (221) ....
[4] $Pm\bar{3}m$ (221) ....

- IT-A1, Eintrag unter No. 225/$Fm\bar{3}m$

Axes Coordinates	Wyckoff positions					
	$4a$	$4b$	$8c$ $48h$	$24d$ $48i$	$24e$ $96j$	$32f$ $96k$	$48g$ $192l$

II Maximal klassengleiche subgroups

Loss of centring translations

...

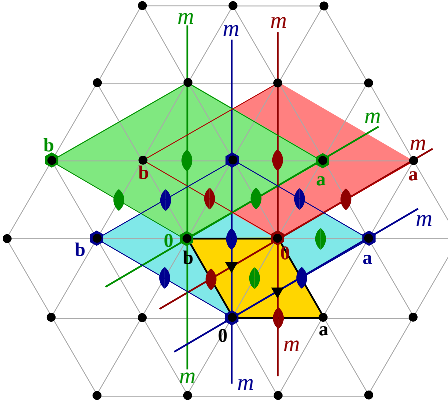
$Pm\bar{3}m$ (221) 4 conjugate subgroups	$1a;3c$	$1b;3d$	$8g$ $2\times12i;24l$	$12i;12j$ $2\times12j;24k$	$6e,6f,12h$ $2\times24k;2\times24l$	$8g;24m$ $2\times24m;48n$	$2\times24m$ $4\times48n$

- BCS `WYCKSPLIT` ↦ morgen, Gemma de la Flor Martin

k/i-Untergruppen: Translationskonjugation

- kN- (und iN-)Untergruppen mit $N \geq 3 \mapsto$ Translationskonjugation
- Elementarzellen von $\mathcal{H}$, $\mathcal{H}'$, ... gegeneinander verschoben
- $\mathcal{H}$, $\mathcal{H}'$, ... sind in $\mathcal{G}$ konjugierte Untergruppen
- d.h. wieder wie oben wegen der Konjugation:
  - jede SO gehört genau zu einer der konjugierten Untergruppen
  - SO von $\mathcal{G}$ überführen die konjugierten Untergruppen ineinander
  - $\mathcal{H}$, $\mathcal{H}'$, ... bilden gemeinsam eine Konjugiertenklasse ('class').
  - praktisch: müssen nicht einzeln weiter betrachtet werden
- $\mathcal{H} = \mathcal{N}_\epsilon(\mathcal{H}) = \mathcal{N}_\mathcal{G}(\mathcal{H})$
- damit: $j = 3$

Beispiel (2D, Flächengruppe)

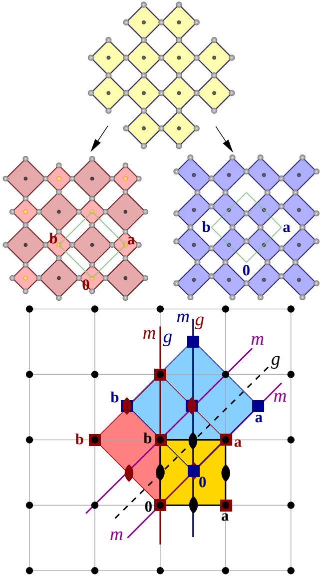


$p6mm \xrightarrow{i3} p6mm$

k2-Untergruppen: verschiedene Konjugiertenklassen (KEINE Konjugation)

- häufig bei k2-Untergruppen
- zwei verschobene Modelle mit gleicher Zelle und Raumgruppentyp
- $\mathcal{H}_1/\mathcal{H}_2$ nicht konjugiert zueinander $\mapsto$ 2 komplett unterschiedliche Strukturmodelle
- praktisch: Untergruppen müssen beide weiter verfolgt werden
- $\mathcal{G} = \mathcal{N}_\epsilon(\mathcal{H}) = \mathcal{N}_\mathcal{G}(\mathcal{H})$ und damit: $j = 1$
- Beispiele:
  - 2D, Flächengruppe: $p4mm \xrightarrow{i2} p4mm$
  - AlB_2 ($P6/mmm$) $\xrightarrow{k2}$ $P6_3/mmc$ $\mapsto$ Rainer Pöttgen, heute
  - Perowskit-Stammbaum $P4/mmm \xrightarrow{k2} P4/mbm$ (s. Buch UM)

Beispiel (2D)



$p4mm \xrightarrow{i2} p4mm$

Euklidische Normalisatoren der Ebenen-/Raum-gruppen (Auszüge)

• Ebenengruppen

Plane group $\mathcal{G}$ (H.-M. symbol)	Euclidean normalizer $\mathcal{N}_\epsilon(\mathcal{G})$		Additional generators for $\mathcal{N}_\epsilon(\mathcal{G})$			Index of $\mathcal{G}$ in $\mathcal{N}_\epsilon(\mathcal{G})$
	H.-M. symbol	Basis vectors	Translations	Inversion through a centre at	Further generators	
....						
$p4mm$	$p4mm$	$\frac{1}{2}(\mathbf{a}-\mathbf{b}),\ \frac{1}{2}(\mathbf{a}+\mathbf{b})$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2}$			$2\cdot1\cdot1$
$p6mm$	$p6mm$	$\mathbf{a},\ \mathbf{b}$				$1\cdot1\cdot1$

• Raumgruppen

Space group $\mathcal{G}$ (H.-M. symbol)	Euclidean normalizer $\mathcal{N}_\epsilon(\mathcal{G})$		Additional generators for $\mathcal{N}_\epsilon(\mathcal{G})$			Index of $\mathcal{G}$ in $\mathcal{N}_\epsilon(\mathcal{G})$
	H.-M. symbol	Basis vectors	Translations	Inversion through a centre at	Further generators	
....						
$P4/mbm$	$P4/mmm$	$\frac{1}{2}(\mathbf{a}-\mathbf{b}),\ \frac{1}{2}(\mathbf{a}+\mathbf{b}),\ \frac{1}{2}\mathbf{c}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0;\ 0,0,\frac{1}{2}$			$4\cdot1\cdot1$
$P6/mmm$	$P6/mmm$	$\mathbf{a},\ \mathbf{b},\ \frac{1}{2}\mathbf{c}$	$0,0,\frac{1}{2}$			$2\cdot1\cdot1$
$P6_3/mmc$	$P6/mmm$	$\mathbf{a},\ \mathbf{b},\ \frac{1}{2}\mathbf{c}$	$0,0,\frac{1}{2}$			$2\cdot1\cdot1$
...						

Auszug aus Tab. 15.3.1. in IT-A

Untergruppen und Symmetrieverwandtschaften

... von gestern!

Beschreibung von Kristallstrukturen

Gruppe-Untergruppe-Beziehungen

Allgemeines

Untergruppen

Klassifizierung von Untergruppen der Raumgruppen

Formales zu Stammbäumen

Maximale Untergruppen

t-Untergruppen

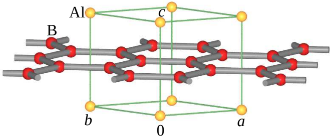
i-Untergruppen

k-Untergruppen

Komplexere Symmetriebeziehungen

Strukturfamilien

Zusammenfassung, Literatur



Al: $1a$	B: $2d$
$6/mmm$	$\bar{6}m2$
0	$\frac{1}{3}$
0	$\frac{2}{3}$
0	$\frac{1}{2}$

no. 191

$P\,\frac{6}{m}\,\frac{2}{m}\,\frac{2}{m}$

AlB_2

k2
$\mathbf{a}, \mathbf{b}, 2\mathbf{c}$

k2
$\mathbf{a}, \mathbf{b}, 2\mathbf{c}$
$0, 0, -\frac{1}{2}$

Al: $1a$	B: $2d$
$6/mmm$	$\bar{6}m2$
0	$\frac{1}{3}$
0	$\frac{2}{3}$
0	$\frac{1}{2}$

$x, y, \frac{1}{2}z + \frac{1}{4}$

Zr: $2a$	Be: $2c$	Si: $2d$
$\bar{3}m.$	$\bar{6}m2$	$\bar{6}m2$
0	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$
0	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$
0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$

no. 194

$P\,\frac{6_3}{m}\,\frac{2}{m}\,\frac{2}{c}$

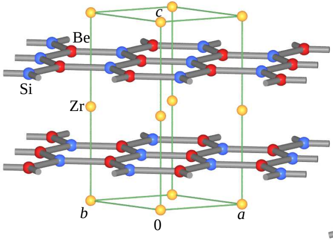
ZrBeSi

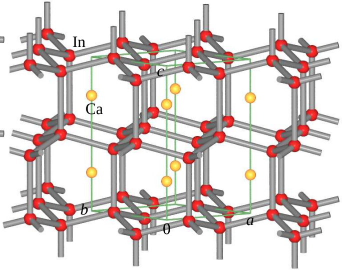
no. 194

$P\,\frac{6_3}{m}\,\frac{2}{m}\,\frac{2}{c}$

$CaIn_2$

Ca: $2b$	In: $4f$
$\bar{6}m2$	$3m$
0	$\frac{2}{3}$
0	$\frac{1}{3}$
$\frac{1}{4}$	0.455





Gemeinsame Obergruppe: Beispiel „Soda-Pottasche“

no. 194

$P\,\frac{6_3}{m}\,\frac{2}{m}\,\frac{2}{c}$

α-A_2CO_3

a=521 pm
c=645 pm

Na1: 2a	Na2: 2c	C: 2d	O: 6h
$\bar{3}m.$	$\bar{6}m2$	$\bar{6}m2$	$mm2$
0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	0.204
0	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$2x$
0	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$

t3
$\mathbf{a}, \mathbf{a}+2\mathbf{b}, \mathbf{c}$

$x-\frac{1}{2}y, \frac{1}{2}y, z$

no. 63

$C\,\frac{2}{m}\,\frac{2}{c}\,\frac{2_1}{m}$

Na1: 4a	Na2: 4c	C: 4c	O1: 8g	O2: 8g
$2/m..$	$m2m$	$m2m$	$m2m$	$..m$
0	0	0	0	0.694
0	0.333	0.333	0.204	0.898
0	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$

t2 t2

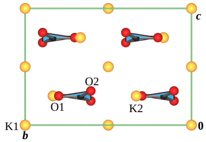
no. 15

$C\,1\,\frac{2}{c}\,1$

β-K_2CO_3

a=568 pm
b=992 pm
c=702 pm
β=96.8°

K1: 4a	K2: 4e	C: 4e	O1: 4e	O2: 8f
$\bar{1}$	2	2	2	1
0	0	0	0	0.678
0	0.332	0.333	0.202	0.895
0	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.707



(no. 12)

$C\,\frac{2}{m}\,1\,1$

β-Na_2CO_3

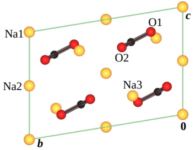
a=525 pm
b=898 pm
c=621 pm
α=99.3°

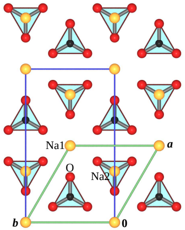
Na1: 2a	Na2: 2c	C: 2d	O: 6h
$\bar{3}m.$	$\bar{6}m2$	$\bar{6}m2$	$mm2$
0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	0.204
0	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$2x$
0	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$

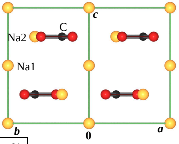
$x-\frac{1}{2}y, \frac{1}{2}y, z$

Na1: 4a	Na2: 4c	C: 4c	O1: 8g	O2: 8g
$2/m..$	$m2m$	$m2m$	$m2m$	$..m$
0	0	0	0	0.694
0	0.333	0.333	0.204	0.898
0	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$

Na1: 2a	Na2: 2c	Na3: 4i	C: 4i	O1: 4i	O2: 8j
$2/m$	$2/m$	m	m	m	1
0	0	0	0	0	0.702
0	0	0.326	0.337	0.208	0.897
0	$\frac{1}{2}$	0.249	0.752	0.817	0.717

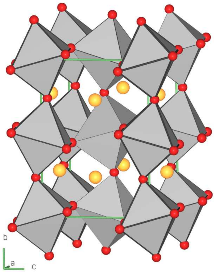






Allgemeine Untergruppe: Beispiel $GdFeO_3$

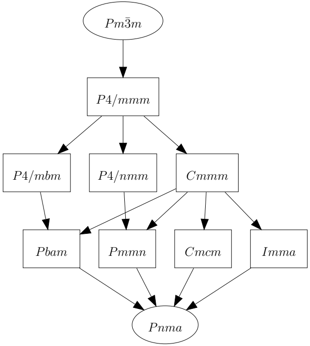
- $GdFeO_3$: Kristallstruktur



orthorhombisch, RG $Pnma$,
a=561.6, b=766.8, c=534.6 pm

Gd	$4c$	0.06	1/4	0.482
Fe	$4a$	0	0	0
O1	$4c$	0.470	1/4	0.550
O2	$8d$	0.275	0.05	0.210

- Contracted graph BCS



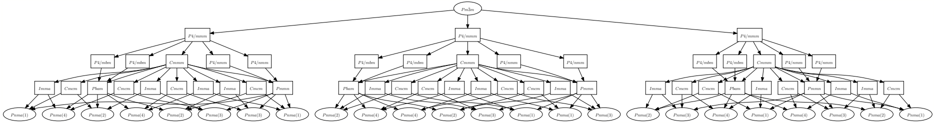
VRML auf ruby und LOKAL

- Symmetrieabstieg:

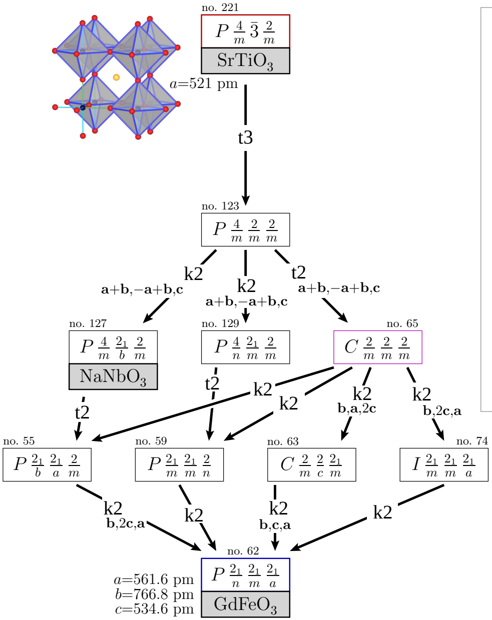
Gesamtordnung: $i = 24$
$\mapsto$ 4 Konjugiertenklassen der Länge 6
mögliche Lagen-Aufspaltung:

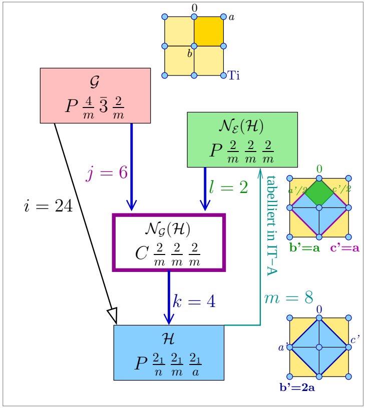
Class	Sr $1b$	Ti $1a$	O $3d$
1	$4c$	$4a$	$4c$, $8d$
2	$4c$	$4c$	$4c$, $8d$
3	$4b$	$4c$	$4a$, $2\times 4c$
4	$4c$	$4c$	$4a$, $4b$, $4c$

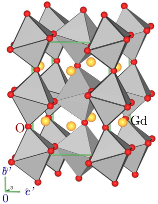
- Extended graph $\Downarrow$



Allgemeine Untergruppe: Beispiel $GdFeO_3$







... von gestern!
Beschreibung von Kristallstrukturen
Gruppe-Untergruppe-Beziehungen
Allgemeines
Untergruppen
Klassifizierung von Untergruppen der Raumgruppen
Formales zu Stammbäumen
Maximale Untergruppen
t-Untergruppen
i-Untergruppen
k-Untergruppen
Komplexere Symmetriebeziehungen
Strukturfamilien
Zusammenfassung, Literatur

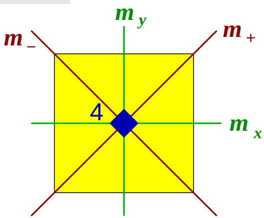
Normalisatoren von Gruppen (allgemein)

Definition

Alle Elemente $g_i \in \mathcal{G}$, die eine Untergruppe $\mathcal{H} < \mathcal{G}$ auf sich selber abbilden ($\mathcal{H} = g_i^{-1}\mathcal{H}g_i$), sind Elemente einer Gruppe $\mathcal{N}_\mathcal{G}(\mathcal{H})$, die man den Normalisator von $\mathcal{H}$ in $\mathcal{G}$ nennt.

- Der Normalisator $\mathcal{N}_\mathcal{G}(\mathcal{H})$ ist eine 'Zwischengruppe' zwischen $\mathcal{G}$ und $\mathcal{H}$.
- $\mathcal{H}$ ist eine normale/invariante/selbstkonjugierte Untergruppe von $\mathcal{N}_\mathcal{G}(\mathcal{H})$ ($\mathcal{H} \trianglelefteq \mathcal{N}_\mathcal{G}(\mathcal{H})$).
- Normalisatoren von Raumgruppen ermöglichen es, die Zahl und Art möglicher Zweige eines BÄRNIGHAUSEN-Stammbaums zu ermitteln (s.u.).
- Ein spezieller Normalisator ist der Euklidische Normalisator $\Downarrow$

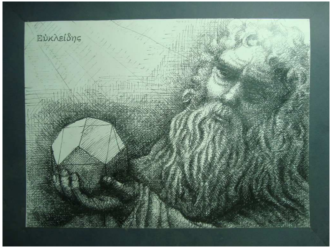
Beispiel (2D, PG)



- $\mathcal{G} = \{1, 2, 4_+, 4_-, m_x, m_y, m_+, m_-\}$ (PG: $4mm$)
- $\mathcal{H} = \{1, m_+\}$ (PG: m)
- $\mathcal{N}_\mathcal{G}(\mathcal{H}) = \{1, 2, m_+, m_-\}$ (PG: $2mm$)

Euklidische Normalisatoren der Raumgruppen

- Die euklidische Gruppe $\mathcal{E}$ umfasst alle Isometrien (beliebige verzerrungsfreie Abbildungen) des 3-dimensionalen Raums.
- Alle Raumgruppen sind Untergruppen von $\mathcal{E}$ ($\mathcal{G} \leq \mathcal{E}$).
- Der euklidische Normalisator $\mathcal{N}_{\mathcal{E}}(\mathcal{G})$ einer Raumgruppe $\mathcal{G}$ ...
  - ... ist eine höhersymmetrische Gruppe als die Raumgruppe $\mathcal{G}$ selber (kleinere Zelle und/oder mehr Symmetrieelemente).
  - ... beschreibt anschaulich die 'Symmetrie der Symmetrie'.
  - ... ist nützlich zur Bestimmung der ...
    - ... äquivalenten Aufstellungen einer Struktur.
    - ...Zweige von Bärnighausen-Stammbäumen.
- $\mathcal{N}_{\mathcal{E}}(\mathcal{G})$ für alle Raumgruppen $\mathcal{G}$ tabelliert:
  - IT-A: Tabellen 15.2.1.3 und 15.2.1.4 oder BCS: `NORMALIZER`.



Euklid

griechischer Mathematiker, 3 Jhd. v. Chr.

Anwendung allgemeiner Normalisatoren $\mapsto$ Zahl von Konjugiertenklassen

Für ein Gruppe-Untergruppe-Paar $\mathcal{H} < \mathcal{G}$ gelten folgende Beziehungen:

- $\mathcal{H} \trianglelefteq \mathcal{N}_{\mathcal{G}}(\mathcal{H}) \leq \mathcal{G} \leq \mathcal{N}_{\mathcal{E}}(\mathcal{G}) \leq \mathcal{E}$
- $\mathcal{H} \trianglelefteq \mathcal{N}_{\mathcal{G}}(\mathcal{H}) \leq \mathcal{N}_{\mathcal{E}}(\mathcal{H}) \leq \mathcal{E}$

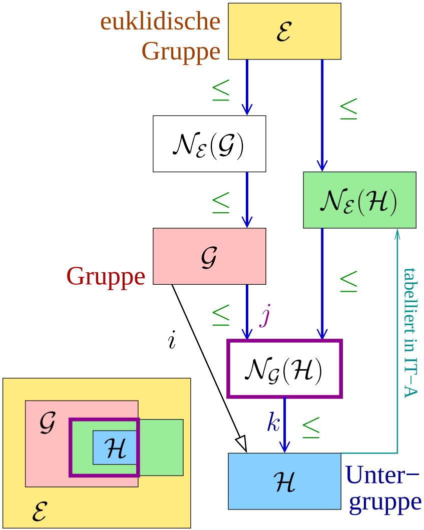
Damit besteht der Normalisator $\mathcal{N}_{\mathcal{G}}(\mathcal{H})$ aus allen Elementen, die sowohl in der Obergruppe $\mathcal{G}$ als auch im Normalisator der Untergruppe $\mathcal{N}_{\mathcal{E}}(\mathcal{H})$ enthalten sind:

$$\mathcal{N}_{\mathcal{G}}(\mathcal{H}) = \mathcal{N}_{\mathcal{E}}(\mathcal{H}) \cap \mathcal{G}$$

Das Verhältnis des Gruppenordnungen von $\mathcal{G}$ und $\mathcal{N}_{\mathcal{G}}(\mathcal{H})$ (Index j) bestimmt die Zahl der Konjugierten von $\mathcal{H}$ in $\mathcal{G}$ (= Länge der Konjugiertenklasse):

$$j = |\mathcal{G} : \mathcal{N}_{\mathcal{G}}(\mathcal{H}|$$

außerdem gilt: $i = jk$



Anwendung allgemeiner Normalisatoren $\mapsto$ Zahl von Konjugiertenklassen

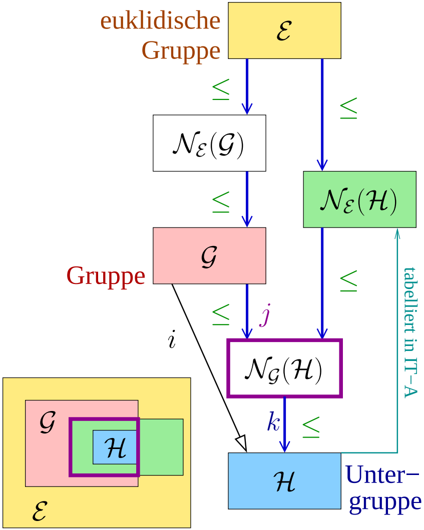
- Spezialfälle für maximale Untergruppen

(Einzelschritte der Symmetriereduktion)

- $\mathcal{H}$ hat mehrere konjugierte Untergruppen in $\mathcal{G}$ $\mapsto$ äquivalente Strukturen !
  - $\mathcal{H} = \mathcal{N}_\epsilon(\mathcal{H}) = \mathcal{N}_\mathcal{G}(\mathcal{H})$
  - $j{=}i$ = Zahl der konjugierten Untergruppen
  - z.B. Orientierungkonjugation $p6mm \xrightarrow{t3} c2mm$, Translationskonjugation $p6mm \xrightarrow{i3} p6mm$
- Konjugiertenklassen $\mathcal{H}_1$, $\mathcal{H}_2$ etc. $\mapsto$ unterschiedliche Strukturen !
  - $\mathcal{G} = \mathcal{N}_\epsilon(\mathcal{H}) = \mathcal{N}_\mathcal{G}(\mathcal{H})$
  - $j = 1$, k = Zahl der Klassen
  - z.B. Translationskonjugation $p4mm$, AlB_2, Perowskit, ...

- mehrere Ketten...

... s. beim $GdFeO_3$ Perowskit-Stammbaum



Strukturfamilien nach Aristotyp

Strukturfamilien, ausgehend von einfachen Aristotypen

- ① Verzerrungs-, ② Substitutions- und/oder ③ Auffüllungs-/Defekt-Varianten

Beispiele:

- Elementstrukturen (①, ②, ③)
  - Diamant ($Fd\bar{3}m$): klassische Halbleiter, Sn, ...
  - α-Po ($Pm\bar{3}m$): As, P, Se, Te, ...
- dichte Kugelpackungen: h.c.p. $P6_3/mmc$ und f.c.c. $Fm\bar{3}m$
  - ③ $\mapsto$ fast alle Salze[1]
  - ② $\mapsto$ Legierungen (auch für b.c.c. $Im\bar{3}m$)
- Raumnetze (polyanionisch) (① und ②)
  - Perowskite/ReO_3[2] ($Pm\bar{3}m$: Oktaederraumnetze)
  - Cristobalith ($Fd\bar{3}m$: Tetraederraumnetze)
  - Intermetallische Phasen $\mapsto$ Rainer Pöttgen
    - $BaAl_4$ ($I4/mmm$)
    - AlB_2 ($P6/mmm$)
    - $MgCu_2$
    - ...
- ...

1: UM-1, Kap. 13; 2: O. Bock, U. Müller, *Acta Crystallogr.* **B58**, 594 (2002).

Zusammenfassung

- Strukturbeschreibung, Standardisierung
- äquivalente Beschreibungen (euklidischer Normalisator)
- Nutzen und Anwendungsbereiche von BÄRNIGHAUSEN-Stammbäumen
- Untergruppen anschaulich/kristallographisch + mathematisch
- Bedeutung von Konjugation/Kunjugiertenklassen
- Merkblatt zur formalen Aufstellung von Stammbäumen
- Klassifizierung kristallographischer Untergruppen (t, k oder i)
- Maximale Untergruppen (Beispiele, Orientierungs/Translation-Konjugation)
- Kombinationen und Ketten von Symmetrieabstiegen (allgemeiner Normalisator)
- Strukturfamilien, größe Stammbäume
- ! IT-A, IT-A1 und BCS helfen !

... und immer dran denken ...[1]

- Es ist sinnlos, Gruppe-Untergruppen rein formal, 'nur zum Spaß' aufzustellen, ohne klaren kristallographischen, physikalischen oder chemischen Hintergrund.
- Experimentelle Daten müssen uns leiten, nicht eine rein formale Anwendung der Gruppentheorie auf dem Papier oder im Computer.
- Man versuche nicht, Physik und Chemie formalistischen Gedanken unterzuordnen, sondern setze die Gruppentheorie ein, um experimentelle Daten zu interpretieren.

[1] U. Müller

Literatur

- Lehrbücher, Beispiele
  - U. Müller: Symmetriebeziehungen zwischen verwandten Kristallstrukturen, Teubner, 2012.
  - U. Müller: Symmetry Relationships between Crystal Structures, IUCr Texts on Crystallography 18, Oxford University Press, 2013 (€ 73, Softcover von 2016: € 35).
  - IT-A

    2006 Kap.8: H. Wondratschek: Introduction to space-group symmetry.

    2016 sieben Kapitel verschiedener Autoren
  - U. Müller: Anorganische Strukturchemie, Kap. 18
- Referenzen für die Regeln nach Bärnighausen
  - H. Bärnighausen, Group-Subgroup Relations between Space Groups: a Useful Tool in Crystal Chemistry, *MATCH, Communications in Mathematical Chemistry* **9**, 139 (1980).
  - U. Müller: Kristallographische Gruppe-Untergruppe-Beziehungen und ihre Anwendung in der Kristallchemie, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630**, 1519 (2004).
- Tabellen/Datenbanken
  - IT Bände A (€ 250) und A1 (€ 295) (`http://it.iucr.org`)
  - Bilbao Crystallographic Server `www.cryst.ehu.es`
    - M. I. Aroyo, J. M. Perez-Mato, C. Capillas, E. Kroumova, S. Ivantchev, G. Madariaga, A. Kirov, H. Wondratschek, … ⇒ morgen: Gemma de la Flor Martin

Danke!

http:ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Seminare/gug_kurs_2019.pdf