

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, Fassung für internes Seminar WS 19/20

MPI Dresden, Oktober 2019

► 1. Tag

- Hartmut Bärnighausen (Karlsruhe): Einleitung, Historisches, Symmetrieprinzip
- Ulrich Schwarz (MPI-CPFS DD): Punktgruppen
- Thomas Doert (TU Dresden): Kristallographie, [IT-A](#) und [IT-A1](#)
- Michael Ruck (TU Dresden): Mathematische Grundlagen, Transformationen

► 2. Tag

- C.R./Ulrich Müller (Marburg): [Untergruppen und Symmetrieverwandtschaften](#)
- Rainer Pöttgen (Univ. Münster): Intermetallische Phasen
- Rolf-Dieter Hoffmann (Univ. Münster): Intermetallische Phasen, Beschreibungen in höheren Dimensionen

► 3. Tag

- Oliver Oeckler (Univ. Leipzig): Zwillinge
- Holger Kohlmann (Univ. Leipzig): Phasenumwandlungen
- Gemma de La Flor Martin (KIT/Univ. Bilbao): Bilbao Crystallographic Server ([BCS](#))

① Einleitung

② Kristallographische Grundlagen

Beschreibung von Kristallstrukturen I

Kristall(struktur), Gitter(vektoren), Basiswechsel

Abbildungen, Isometrien

Beschreibung von Kristallstrukturen II

③ Von Gruppen und Untergruppen

Mathematische Gruppen

Klassifizierung von Untergruppen der Raumgruppen

Formales zu Stammbäumen

④ Maximale Untergruppen

t-Untergruppen

i-Untergruppen

k-Untergruppen

⑤ Komplexere Symmetriebeziehungen

⑥ Strukturfamilien

⑦ Zusammenfassung, Literatur

• 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, „Kolorierung“) ▶ 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 ↔ Holger Kohlmann

- 1 displazive Phasenübergänge (z.B.: Tief/Hoch-Quarz)
- 2 Ordnungs/Unordnungs-Übergänge (rekonstruktiv; z.B. $\beta \rightarrow \beta'$ -Messing)

• Zwillingsbildung ↔ Oliver Oeckler

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

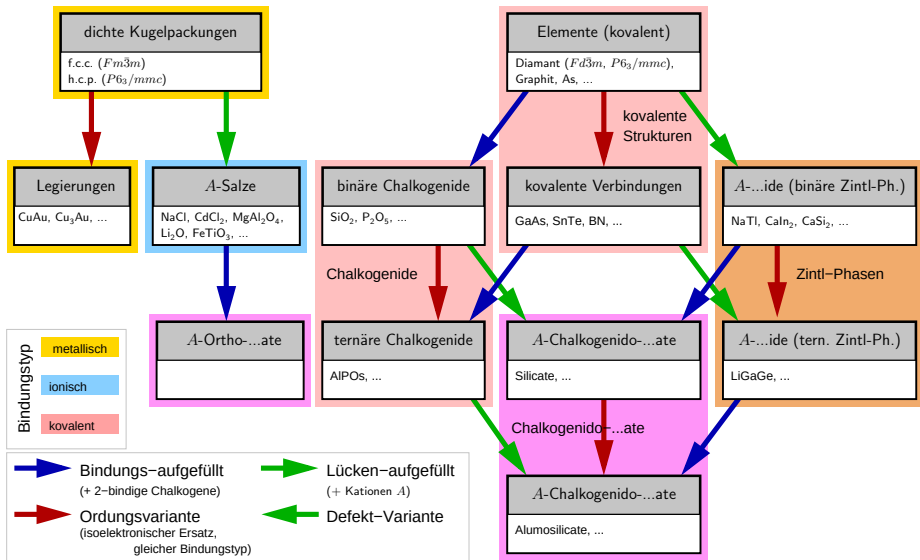
H. BÄRNIGHAUSEN (1980¹)

- 1 Im festen Zustand besteht eine ausgeprägte Tendenz nach möglichst hochsymmetrischen Anordnungen der Atome².
- 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

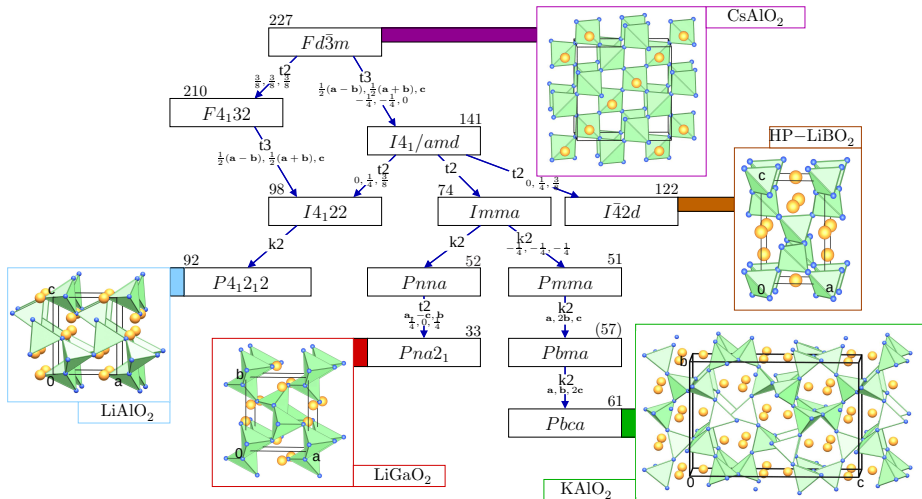
[1] H. Bärnighausen, *MATCH, Commun. Math. Comput. Chem.* **9**, 139-175 (1980); [2] s.a. F. Laves (1957), G. O. Brunner (1971); [3] s.a. E. Fedorow (1904), P. Niggli (1926); [4] s.a. J. D. Bernal/A. L. Mackay (1965)

Gruppe/Untergruppe-Beziehungen in der Kristallchemie



zur Übersicht

'Stammbaum' der Tetraeder-Raumnetzstrukturen $A^I M^{II} O_2$



► zur Übersicht

- ① Einleitung
- ② Kristallographische Grundlagen
 - Beschreibung von Kristallstrukturen I
 - Kristall(struktur), Gitter(vektoren), Basiswechsel
 - Abbildungen, Isometrien
 - Beschreibung von Kristallstrukturen II
- ③ Von Gruppen und Untergruppen
 - Mathematische Gruppen
 - Klassifizierung von Untergruppen der Raumgruppen
 - Formales zu Stammbäumen
- ④ Maximale Untergruppen
 - t-Untergruppen
 - i-Untergruppen
 - k-Untergruppen
- ⑤ Komplexere Symmetriebeziehungen
- ⑥ Strukturfamilien
- ⑦ Zusammenfassung, Literatur

- 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

- **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 $60 \dots 90^\circ$ oder alle $90 \dots 120^\circ$
- ▶ Atomkoordinaten
 - ▶ $0 \leq x, y, z < 1$; minimaler Wert für $\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ (Γ)
- ▶ Atom-Reihenfolge 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).

① Einleitung

② Kristallographische Grundlagen

Beschreibung von Kristallstrukturen I

Kristall(struktur), Gitter(vektoren), Basiswechsel

Abbildungen, Isometrien

Beschreibung von Kristallstrukturen II

③ Von Gruppen und Untergruppen

Mathematische Gruppen

Klassifizierung von Untergruppen der Raumgruppen

Formales zu Stammbäumen

④ Maximale Untergruppen

t-Untergruppen

i-Untergruppen

k-Untergruppen

⑤ Komplexere Symmetriebeziehungen

⑥ Strukturfamilien

⑦ Zusammenfassung, Literatur

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, s.u.) sind.
- ▶ Motive können Punkte, Figuren, Pflastersteine, Atome, Moleküle, Ionen usw. aber auch kontinuierliche Funktionen wie z.B. die Elektronendichte sein.

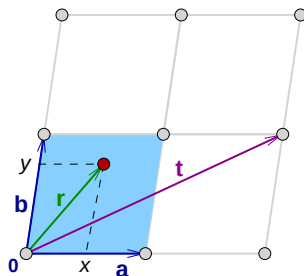
Definition

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.

Definition

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



Positionsvektor:

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

Gittervektor:

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

$\mathbf{r}'$, x' : nach Basistransformation

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

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

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

- 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

- $(\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_k) = (\mathbf{a}_k \cdot \mathbf{a}_i) = g_{ik} = g_{ki}$
- (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: $PQ = r_{pq}$: $r_{pq}^2 = \sum_{i,k} g_{ik} (q_i - p_i)(q_k - p_k)$
- Volumen der Elementarzelle: $V^2 = \det(\mathbf{G})$
- Die metrischen Tensoren des Gitters $\mathbf{T}$ und des zugehörigen reziproken Gitters $\mathbf{T}^*$ sind zueinander invers.

- ▶ **Basis:** $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$
- ▶ Transformation in neue Basis $\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}'$
 - ▶ Transformationsmatrix bei gleichem 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: $V' = \det(\mathbf{P})V$

► **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:

► $\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \mathbf{Q} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \mathbf{q}$

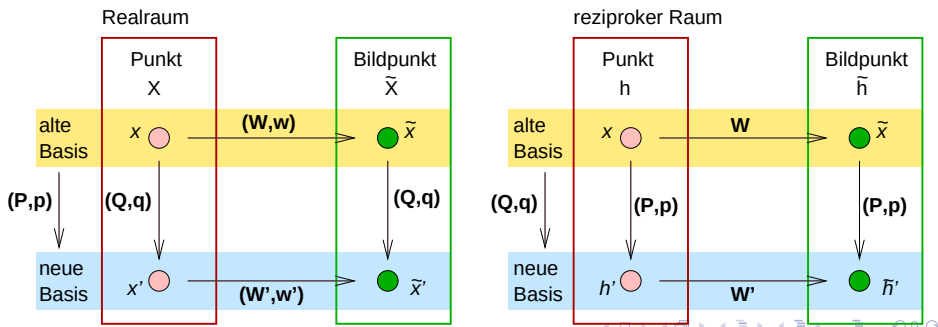
► oder mit der geränderten Matrix: $\mathbb{Q} = \begin{pmatrix} \mathbf{Q} & \mathbf{q} \\ \mathbf{o} & 1 \end{pmatrix}$

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

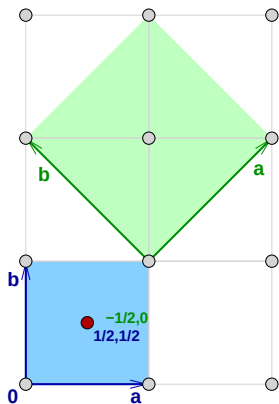
► mit $\mathbb{P} = \mathbb{Q}^{-1} = \begin{pmatrix} \mathbf{P} & \mathbf{p} \\ \mathbf{o} & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{Q}^{-1} & -\mathbf{Q}^{-1}\mathbf{q} \\ \mathbf{o} & 1 \end{pmatrix}$

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

$$\mathbb{P} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

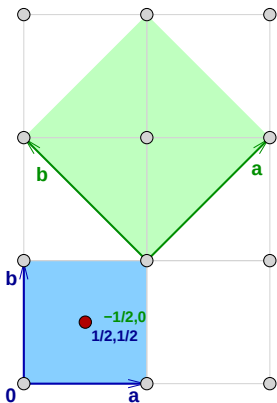
- $\mathbb{P}^{-1} = \mathbb{Q} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -1 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

- 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 geränderten

$$\text{Matrix } \mathbb{P} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

- $\mathbb{P}^{-1} = \mathbb{Q} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -1 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

- 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: $|\mathbf{a}'| = |\mathbf{b}'| = \sqrt{18} = 3\sqrt{2} = 4.24$

① Einleitung

② Kristallographische Grundlagen

Beschreibung von Kristallstrukturen I

Kristall(struktur), Gitter(vektoren), Basiswechsel

Abbildungen, Isometrien

Beschreibung von Kristallstrukturen II

③ Von Gruppen und Untergruppen

Mathematische Gruppen

Klassifizierung von Untergruppen der Raumgruppen

Formales zu Stammbäumen

④ Maximale Untergruppen

t-Untergruppen

i-Untergruppen

k-Untergruppen

⑤ Komplexere Symmetriebeziehungen

⑥ Strukturfamilien

⑦ Zusammenfassung, Literatur

- Def.: Eine **Symmetrioperation** (z.B. kristallographische Symmetrioperation) 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 (Symmetrioperationen) 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 Symmetrioperationen (Isometrien) einer Kristallstruktur heißt die **Raumgruppe** dieser Kristallstruktur.

- ▶ 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)

- ▶ 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 :
$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ \hline 1 \end{pmatrix}$$

- ▶ Beschreibung der Abbildung durch (erweiterte, geränderte, augmented) 4×4 -Matrixen:

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

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

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

- 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:

- $\chi_p = \begin{pmatrix} x_p \\ y_p \\ z_p \\ 1 \end{pmatrix}$ und $\chi_q = \begin{pmatrix} x_q \\ y_q \\ z_q \\ 1 \end{pmatrix}$ und damit für den Vektor PQ $\chi_q - \chi_p =$

$$\begin{pmatrix} x_q - x_p \\ y_q - y_p \\ z_q - z_p \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Delta x \\ \Delta y \\ \Delta z \\ 0 \end{pmatrix}$$

- Für jede reine Translation $(\mathbf{I}, \mathbf{t})$ gilt dann:

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

- ▶ **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):
 - ▶ $\det(\mathbf{W})$
 - ▶ $\text{Sp}(\mathbf{W})$

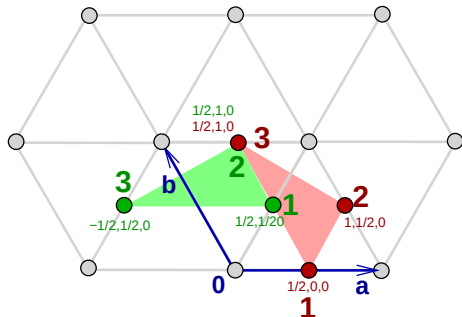
Beispiel: hexagonale Basis

- ▶ $a = b \neq c$; $\gamma = 120^\circ$;

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

- ▶ $\mathbf{W} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$; $\det(\mathbf{W}) = 1$

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



- **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 : ▶ Exkurs zur Ableitung

- ▶
$$\mathbb{W} = \left(\begin{array}{ccc|c} \cos \alpha & \sin \alpha & 0 & 0 \\ -\sin \alpha & \cos \alpha & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & w' \\ \hline 0 & 0 & 0 & 1 \end{array} \right)$$

- ▶ Der Drehwinkel α ergibt sich aus der Spur der Matrix $\mathbf{W}$: $\cos \alpha = \frac{\text{Sp}(\mathbf{W}) - 1}{2}$
- ▶ Drehung R : $w' = 0$
- ▶ Schraubung R_n : $w' \neq 0$

- **II. uneigentliche Symmetrioperationen** (2. Art) $\mapsto \det(\mathbf{W}) = -1$

- ▶ **Inversion** ($\bar{\mathbf{I}}$; $\mathbf{I}$)

- ▶ $\mathbf{W} = -\mathbf{I}$, $\mathbf{w}$ beliebig
- ▶ Spiegelung des Raumes am Punkt $\frac{\mathbf{w}}{2}$
- ▶ $\det(-\mathbf{I}) = (-1)^3 = -1$

- ▶ **Drehinversion**

- ▶ Kombination von Drehung R und Inversion $\bar{\mathbf{I}}$

- ▶ **Spiegelung und Gleitspiegelung**

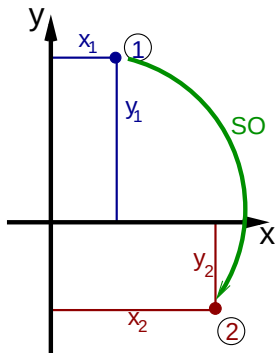
- ▶ Spiegelung (in einem geeigneten Koordinatensystem):

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

- ▶ 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

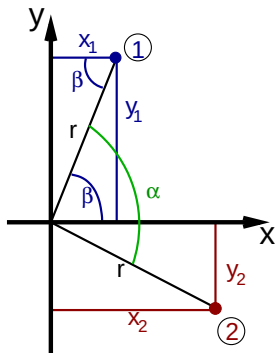
- Lagekoordinaten $x_1, y_1, z_1 \mapsto$ symmetrieäquivalente Koordinaten x_2, y_2, z_2



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

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

- ▶ kartesische Koordinaten
- ▶ 2-dimensionaler Fall: Drehachse $\perp$ 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 $y_2 = -r \sin (\alpha - \beta)$

► 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 transformierten 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:

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

• 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)

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

• 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)

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

① Einleitung

② Kristallographische Grundlagen

Beschreibung von Kristallstrukturen I

Kristall(struktur), Gitter(vektoren), Basiswechsel

Abbildungen, Isometrien

Beschreibung von Kristallstrukturen II

③ Von Gruppen und Untergruppen

Mathematische Gruppen

Klassifizierung von Untergruppen der Raumgruppen

Formales zu Stammbäumen

④ Maximale Untergruppen

t-Untergruppen

i-Untergruppen

k-Untergruppen

⑤ Komplexere Symmetriebeziehungen

⑥ Strukturfamilien

⑦ Zusammenfassung, Literatur

- **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 $60 \dots 90^\circ$ oder alle $90 \dots 120^\circ$
- ▶ Atomkoordinaten
 - ▶ $0 \leq x, y, z < 1$; minimaler Wert für $\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ (Γ)
- ▶ Atom-Reihenfolge 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: $\text{KHg}_2 = \text{CeCu}_2$

▶ 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

▶ 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

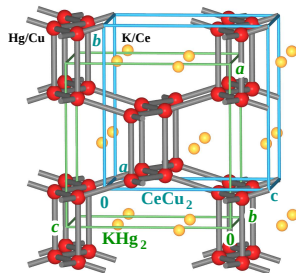
▶ CeCu_2 ¹

▶ 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



¹ Zitat: „... can be considered as a new type ...“

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*:

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

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

$$\Delta(x) = \frac{\Sigma m \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}}{\Sigma m}$$

- ▶ 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 Punktage; ** 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 -Zentrierung)
 - ▶ 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

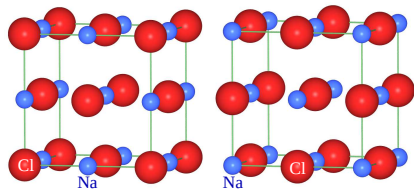
Abweichungen von den Standardisierungs-„Regeln“

- **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 -Zentrierung)
 - ▶ 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

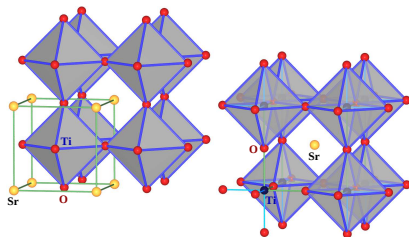
$\Rightarrow$ darüber hinaus äquivalente Beschreibungen $\Rightarrow$

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 $\mathcal{G}$



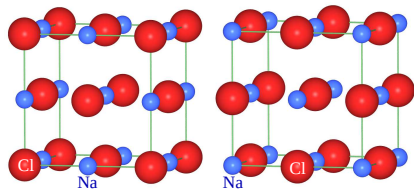
2 $\times$ Kochsalz-Struktur



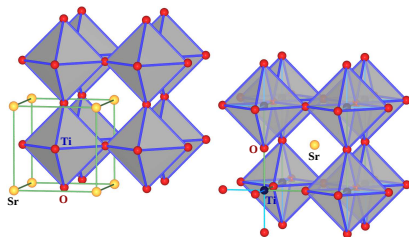
2 $\times$ Perowskit-Struktur

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 $\times$ Kochsalz-Struktur



2 $\times$ Perowskit-Struktur

?????!!

- ① Einleitung
- ② Kristallographische Grundlagen
 - Beschreibung von Kristallstrukturen I
 - Kristall(struktur), Gitter(vektoren), Basiswechsel
 - Abbildungen, Isometrien
 - Beschreibung von Kristallstrukturen II
- ③ Von Gruppen und Untergruppen
 - Mathematische Gruppen
 - Klassifizierung von Untergruppen der Raumgruppen
 - Formales zu Stammbäumen
- ④ Maximale Untergruppen
 - t-Untergruppen
 - i-Untergruppen
 - k-Untergruppen
- ⑤ Komplexere Symmetriebeziehungen
- ⑥ Strukturfamilien
- ⑦ Zusammenfassung, Literatur

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: $g_i g_k = g_k g_i$

- ▶ Beliebige Untermengen $A = \{a_1, a_2, \dots\}$ heissen **Komplexe** aus $\mathcal{G}$.
- ▶ Komplexe, die die Gruppenaxiome erfüllen, sind **Untergruppen** von $\mathcal{G}$:

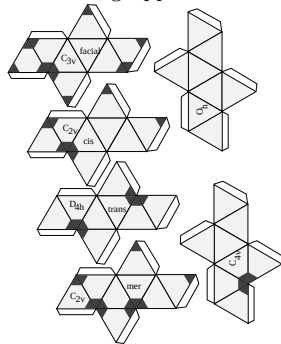
$$\mathcal{H} \leq \mathcal{G}$$

- ▶ $\mathcal{H} < \mathcal{G}$ 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)

(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 Symmetrieeoperationen (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 Symmetrieeoperationen einer Punkt/Raum-Gruppe, welche einen Punkt festlassen, heißt die Lagesymmetriegruppe $\mathcal{S}$ (Stabilisator) dieses 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.

- **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** (invariante Untergruppe)

- ▶ Für einen Normalteiler (invariante Untergruppe, $\mathcal{N}$) liefern die rechte und die linke Nebenklassenzerlegung die gleichen Nebenklassen.

- **Faktorgruppe**

- ▶ Die Nebenklassen einer Gruppe $\mathcal{G}$ nach einem Normalteiler $\mathcal{N}$ ($\mathcal{G}/\mathcal{N}$) bilden selber wieder eine Gruppe, die **Faktorgruppe** $\mathcal{F}$.

- ▶ 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 $\mathcal{P}_{\mathcal{G}}$.

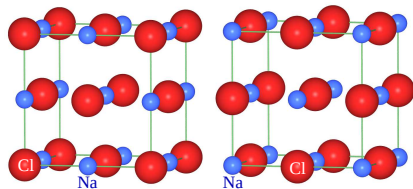
- ▶ Die Menge aller Translationen einer Raumgruppe $\mathcal{G}$ nennt man die Translationengruppe $\mathcal{T}(\mathcal{G})$.
- ▶ $\mathcal{T}(\mathcal{G})$ ist eine Untergruppe $\mathcal{H}$ der Raumgruppe ($\mathcal{H} < \mathcal{G}$).
- ▶ $\mathcal{T}(\mathcal{G})$ ist ein Normalteiler von $\mathcal{G}$ ($\mathcal{T} \trianglelefteq \mathcal{G}$).
- ▶ 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.)

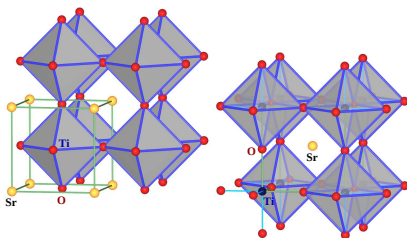
- ▶ Konjugation/konjugierte Untergruppen/Konjugiertenklassen
- ▶ Normalisatoren (allgemein, Euklidisch)

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 $\times$ Kochsalz-Struktur



2 $\times$ Perowskit-Struktur

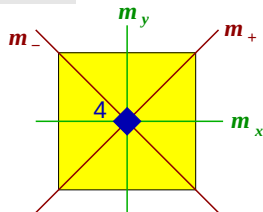
Normalisatoren von Gruppen (allgemein)

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** ↓

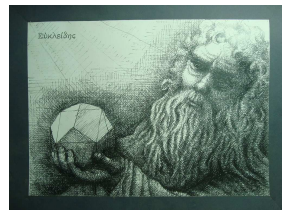
Beispiel (2D, PG)



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

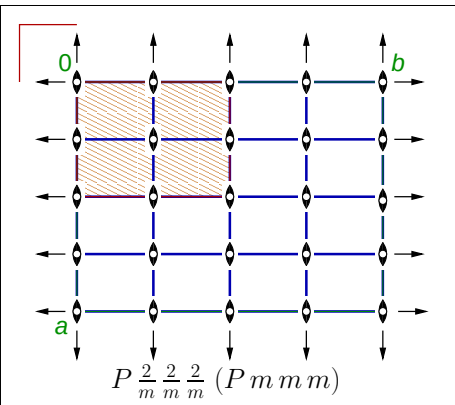
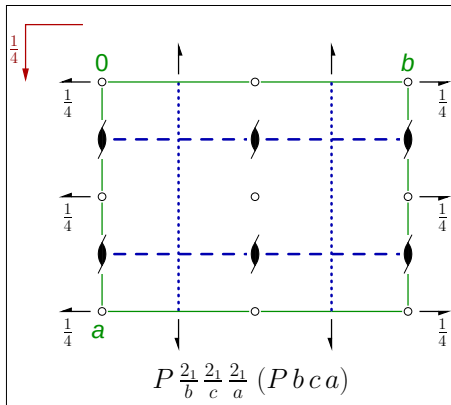
*Eine Untergruppe $\mathcal{H}$ ist immer Normalteiler $\mathcal{N}$ in ihrem Normalisator $\mathcal{N}_{\mathcal{G}}(\mathcal{H})$

- ▶ 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.)

Beispiel: $P b c a$



Tabellen der Euklidischen Normalisatoren

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	
....						
$P12_11$	$Z^{112}/m1$	$\frac{1}{2}\mathbf{a}, \epsilon\mathbf{b}, \frac{1}{2}\mathbf{c}$	$\frac{1}{2}, 0, 0; 0, s, 0; 0, 0, \frac{1}{2}$	0,0,0		$(4 \cdot \infty) \cdot 2 \cdot 1$
$P12_1/m1$	$P12/m1$	$\frac{1}{2}\mathbf{a}, \frac{1}{2}\mathbf{b}, \frac{1}{2}\mathbf{c}$	$\frac{1}{2}, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, 0; 0, 0, \frac{1}{2}$			$8 \cdot 1 \cdot 1$
$Pbca$	$Pmmm$	$\frac{1}{2}\mathbf{a}, \frac{1}{2}\mathbf{b}, \frac{1}{2}\mathbf{c}$	$\frac{1}{2}, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, 0; 0, 0, \frac{1}{2}$			$8 \cdot 1 \cdot 1$
$Cmcm$	$Pm2/m2$	$\frac{1}{2}\mathbf{a}, \frac{1}{2}\mathbf{b}, \frac{1}{2}\mathbf{c}$	$\frac{1}{2}, 0, 0; 0, 0, \frac{1}{2}$			$4 \cdot 1 \cdot 1$
$P4/mbm$	$P4/mmm$	$\frac{1}{2}(\mathbf{a} - \mathbf{b}), \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b}), \frac{1}{2}\mathbf{c}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; 0, 0, \frac{1}{2}$			$4 \cdot 1 \cdot 1$
$P6/mmm$	$P6/mmm$	$\mathbf{a}, \mathbf{b}, \frac{1}{2}\mathbf{c}$	$0, 0, \frac{1}{2}$			$2 \cdot 1 \cdot 1$
$Pm\bar{3}m$	$Im\bar{3}m$	$\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$			$2 \cdot 1 \cdot 1$
$F\bar{4}3m$	$Im\bar{3}m$	$\frac{1}{2}\mathbf{a}, \frac{1}{2}\mathbf{b}, \frac{1}{2}\mathbf{c}$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$	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, 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“)

- ① Einleitung
- ② Kristallographische Grundlagen
 - Beschreibung von Kristallstrukturen I
 - Kristall(struktur), Gitter(vektoren), Basiswechsel
 - Abbildungen, Isometrien
 - Beschreibung von Kristallstrukturen II
- ③ Von Gruppen und Untergruppen
 - Mathematische Gruppen
 - Klassifizierung von Untergruppen der Raumgruppen**
 - Formales zu Stammbäumen
- ④ Maximale Untergruppen
 - t-Untergruppen
 - i-Untergruppen
 - k-Untergruppen
- ⑤ Komplexere Symmetriebeziehungen
- ⑥ Strukturfamilien
- ⑦ Zusammenfassung, Literatur

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

Satz von HERMANN (1929)

Eine maximale Untergruppe $\mathcal{H}$ einer Raumgruppe $\mathcal{G}$ ist entweder translationengleich oder klassengleich.

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)



Carl Hermann
(1898-1961)¹

erlaubte Indizes:

(außer bei isomorph)

- trikl. - tetr.: $i = 2$
- trig./hex.: $i = 2, 3$
- kubisch: $i = 2, 3, 4$

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

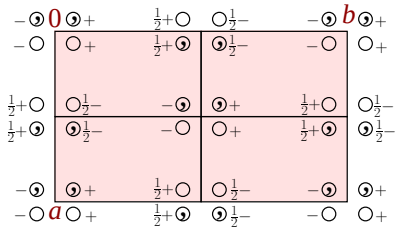
- IIc** [3] $Cmce$ ($\mathbf{a}' = 3\mathbf{a}$); [3] $Cmce$ ($\mathbf{b}' = 3\mathbf{b}$); [3] $Cmce$ ($\mathbf{c}' = 3\mathbf{c}$)

Minimal non-isomorphic supergroups

- I** none translationengleich
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

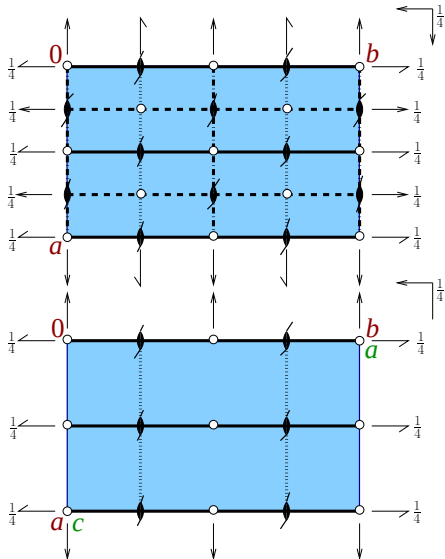
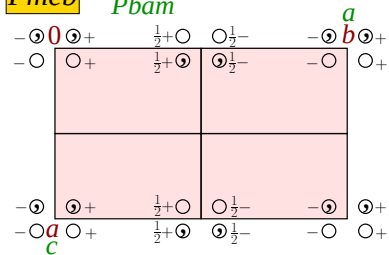
k2-Symmetrieabbau $Cmce \longrightarrow Pmcb$

Cmce



Pmcb

Pbam



Definition (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

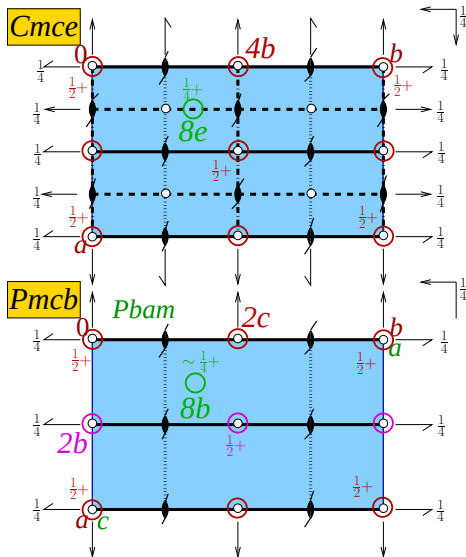
Beispiel (Raumgruppe $Cmc2$)

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

Atompositionen (krist. Punkt-Orbits) beim Symmetriestieg

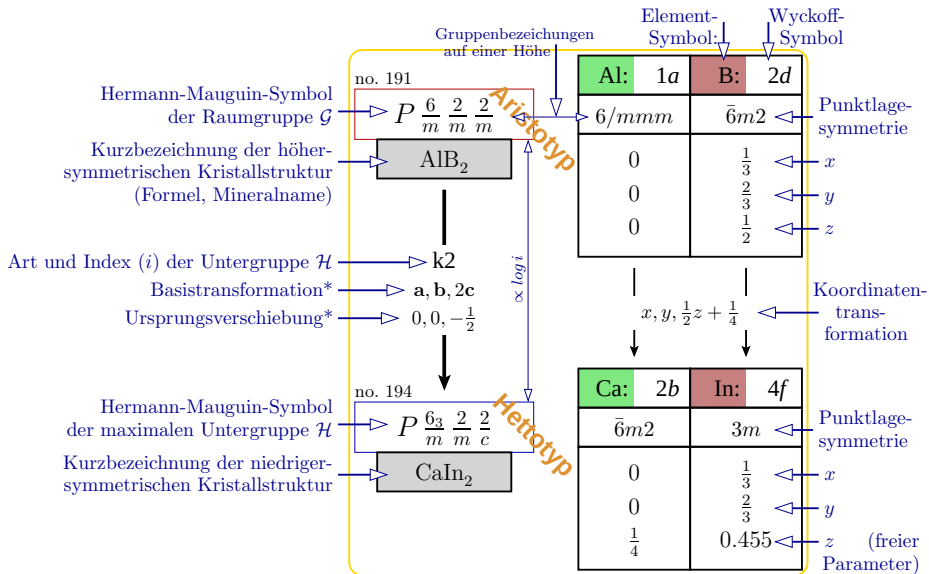
- Gruppe-Unterguppe-Beziehung
 $\mapsto$ eindeutige **Beziehungen zwischen Orbits***:

- 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.



- ① Einleitung
- ② Kristallographische Grundlagen
 - Beschreibung von Kristallstrukturen I
 - Kristall(struktur), Gitter(vektoren), Basiswechsel
 - Abbildungen, Isometrien
 - Beschreibung von Kristallstrukturen II
- ③ Von Gruppen und Untergruppen
 - Mathematische Gruppen
 - Klassifizierung von Untergruppen der Raumgruppen
 - Formales zu Stammbäumen
- ④ Maximale Untergruppen
 - t-Untergruppen
 - i-Untergruppen
 - k-Untergruppen
- ⑤ Komplexere Symmetriebeziehungen
- ⑥ Strukturfamilien
- ⑦ Zusammenfassung, Literatur

Merkblatt zur formalen Darstellung von BÄRNIGHAUSEN-Stammbäumen



Zusammenfassung der Empfehlungen¹

- ▶ 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.

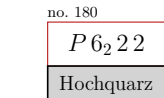


[1] U. Müller

- ① Einleitung
- ② Kristallographische Grundlagen
 - Beschreibung von Kristallstrukturen I
 - Kristall(struktur), Gitter(vektoren), Basiswechsel
 - Abbildungen, Isometrien
 - Beschreibung von Kristallstrukturen II
- ③ Von Gruppen und Untergruppen
 - Mathematische Gruppen
 - Klassifizierung von Untergruppen der Raumgruppen
 - Formales zu Stammbäumen
- ④ Maximale Untergruppen
 - t-Untergruppen
 - i-Untergruppen
 - k-Untergruppen
- ⑤ Komplexere Symmetriebeziehungen
- ⑥ Strukturfamilien
- ⑦ Zusammenfassung, Literatur

- ① Einleitung
- ② Kristallographische Grundlagen
 - Beschreibung von Kristallstrukturen I
 - Kristall(struktur), Gitter(vektoren), Basiswechsel
 - Abbildungen, Isometrien
 - Beschreibung von Kristallstrukturen II
- ③ Von Gruppen und Untergruppen
 - Mathematische Gruppen
 - Klassifizierung von Untergruppen der Raumgruppen
 - Formales zu Stammbäumen
- ④ Maximale Untergruppen
 - t-Untergruppen
 - i-Untergruppen
 - k-Untergruppen
- ⑤ Komplexere Symmetriebeziehungen
- ⑥ Strukturfamilien
- ⑦ Zusammenfassung, Literatur

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

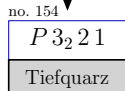


$a=499.7 \text{ pm}$
 $c=545.7 \text{ pm}$
 (860 K)

t2

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

↓

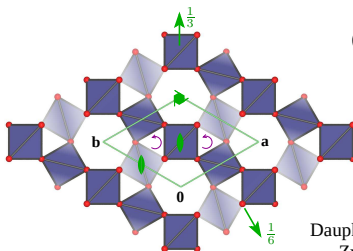


$a=476.5 \text{ pm}$
 $c=529.6 \text{ pm}$

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

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

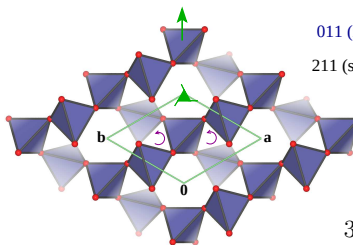
Si:	3b	O:	6c
.2.	1		
0.470	0.414		
0	0.268		
$\frac{1}{6}$	0.286		



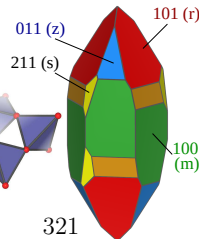
622



Dauphine
Zwilling

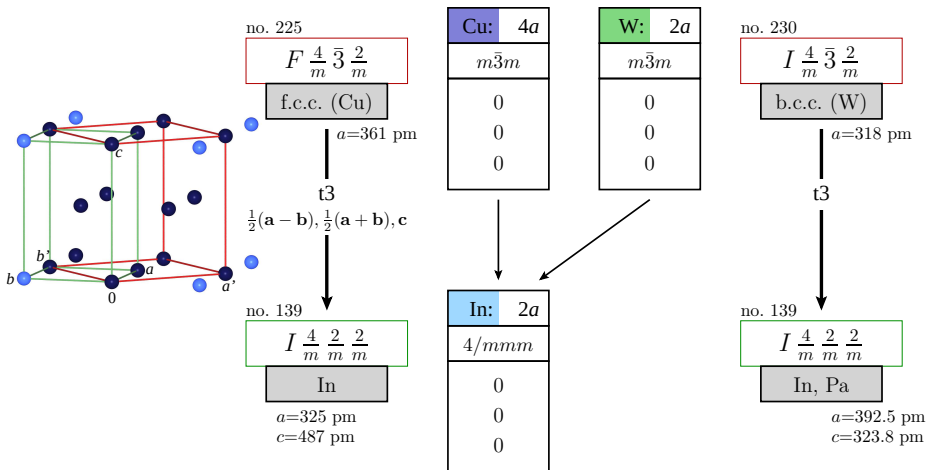


321



VRML-2 auf ruby und LOKAL

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



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

...

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

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

Axes

Coordinates

Wyckoff positions

4a	4b	8c	24d	24e	32f	48g
		48h	48i	96j	96k	192l

I Maximal translationengleiche subgroups

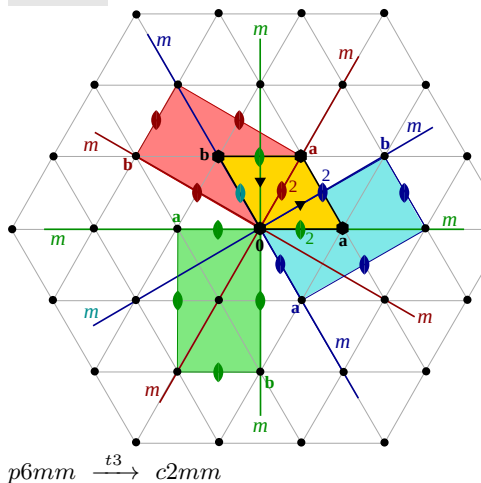
$$\begin{array}{l} I4/mmm \quad \frac{1}{2}(\mathbf{a}-\mathbf{b}), \frac{1}{2}(\mathbf{a}+\mathbf{b}), \mathbf{c} \quad x-y, x+y, z \\ (139) \\ \text{conjugate: } \frac{1}{2}(\mathbf{b}-\mathbf{c}), \frac{1}{2}(\mathbf{b}+\mathbf{c}), \mathbf{a} \quad y-z, y+z, x \\ \text{conjugate: } \frac{1}{2}(-\mathbf{a}+\mathbf{c}), \frac{1}{2}(\mathbf{a}+\mathbf{c}), \mathbf{b} \quad -x+z, x+z, y \end{array} \left| \begin{array}{l} 2a \quad 2b \quad 4d \\ 8i; 16m \end{array} \right| \left| \begin{array}{l} 4c; 8f \\ 8j; 16m \end{array} \right| \left| \begin{array}{l} 4e; 8h \\ 16l; 2 \times 12m \end{array} \right| \left| \begin{array}{l} 16n \\ 16n; 32o \end{array} \right| \left| \begin{array}{l} 8g, 16k \\ 3 \times 32o \end{array} \right|$$

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

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)



Konjugation I: Konjugierte Elemente

- Konjugierte Elemente

Definition

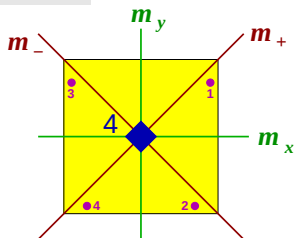
Elemente $g_i, g_j \in \mathcal{G}$ sind konjugiert in $\mathcal{G}$, wenn es ein Element $g_m \in \mathcal{G}$ gibt, für das $g_j = g_m^{-1} g_i g_m$ gilt.

- praktisch/für Symmetriegruppen:

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

- Beispiel: Symmetrieeoperationen des Quadrats $\Rightarrow$

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**

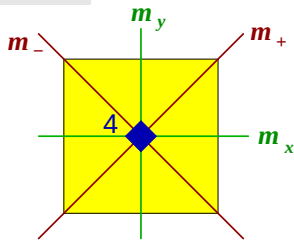
Definition

Untergruppen $\mathcal{H}, \mathcal{H}', \dots < \mathcal{G}$ sind **konjugierte Untergruppen** in $\mathcal{G}$, wenn es Elemente $g_m \in \mathcal{G}$ gibt, für die $\mathcal{H}' = g_m^{-1} \mathcal{H} g_m$ gilt.

Der Satz $\mathcal{H}, \mathcal{H}', \mathcal{H}'' \dots$ 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 $2mm$)

- ① Einleitung
- ② Kristallographische Grundlagen
 - Beschreibung von Kristallstrukturen I
 - Kristall(struktur), Gitter(vektoren), Basiswechsel
 - Abbildungen, Isometrien
 - Beschreibung von Kristallstrukturen II
- ③ Von Gruppen und Untergruppen
 - Mathematische Gruppen
 - Klassifizierung von Untergruppen der Raumgruppen
 - Formales zu Stammbäumen
- ④ Maximale Untergruppen
 - t-Untergruppen
 - i-Untergruppen
 - k-Untergruppen
- ⑤ Komplexere Symmetriebeziehungen
- ⑥ Strukturfamilien
- ⑦ Zusammenfassung, Literatur

i-Untergruppe: Beispiel I: Quarz $\rightarrow$ AlPO₄ (Substitutionsvariante)

no. 154

$P3_221$

SiO₂

i2

a, b, 2c

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

no. 152

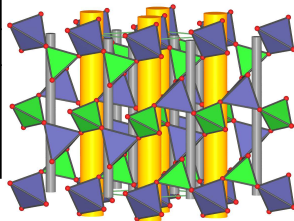
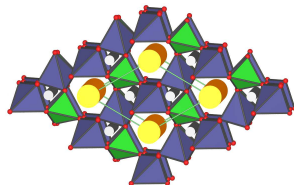
$P3_121$

AlPO₄

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				



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

no. 229

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

β -Messing

$\downarrow$
i2

no. 217

$$I \bar{4} 3 m$$

$\downarrow$
i27

3a, 3b, 3c

no. 217

$$I \bar{4} 3 m$$

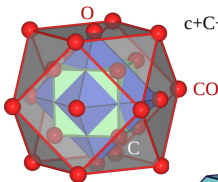
γ -Messing

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

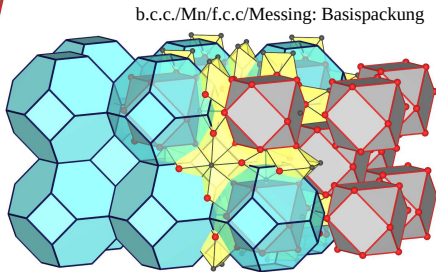
M:	2a
$\bar{4}3m$	
0	
0	
0	

$$\begin{aligned} & \frac{1}{3}x, \frac{1}{3}y, \frac{1}{3}z; \pm(\frac{1}{3}, 0, 0); \pm(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0); \pm(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}); \dots \\ & \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \end{aligned}$$

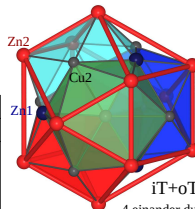
leer:	2b	Cu1:	8c	Zn1:	8c	Cu2:	12e	Zn2:	24g
$\bar{4}3m$		$\bar{3}m$		$\bar{3}m$		$2..m$		$..m$	
0		0.328		0.608		0.356		0.312	
0		x		x		0		x	
0		x		x		0		0.037	



c+C+O+CO (27 Atome)



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



iT+oT+O+CO (26 Atome)

4 ineinander durchdringende Ikosaeder

iT

oT

O

CO

- ① Einleitung
- ② Kristallographische Grundlagen
 - Beschreibung von Kristallstrukturen I
 - Kristall(struktur), Gitter(vektoren), Basiswechsel
 - Abbildungen, Isometrien
 - Beschreibung von Kristallstrukturen II
- ③ Von Gruppen und Untergruppen
 - Mathematische Gruppen
 - Klassifizierung von Untergruppen der Raumgruppen
 - Formales zu Stammbäumen
- ④ Maximale Untergruppen
 - t-Untergruppen
 - i-Untergruppen
 - k-Untergruppen
- ⑤ Komplexere Symmetriebeziehungen
- ⑥ Strukturfamilien
- ⑦ Zusammenfassung, Literatur

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

no. 225

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

NaCl

$a=563.9 \text{ pm}$

k4

no. 221

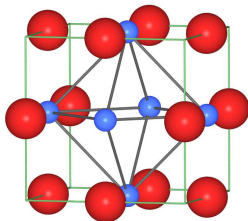
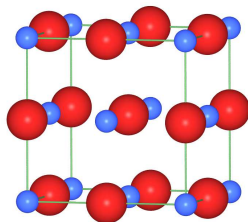
$$P \frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$$

NbO

$a=421.2 \text{ pm}$

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

$\square$: 1a	Nb: 3c	$\square$: 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 $\mapsto$ 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			
$4a$	$4b$	$8c$	$24d$	$24e$	$32f$	$48g$
		$48h$	$48i$	$96j$	$96k$	$192l$

II Maximal klassengleiche subgroups

Loss of centring translations

...

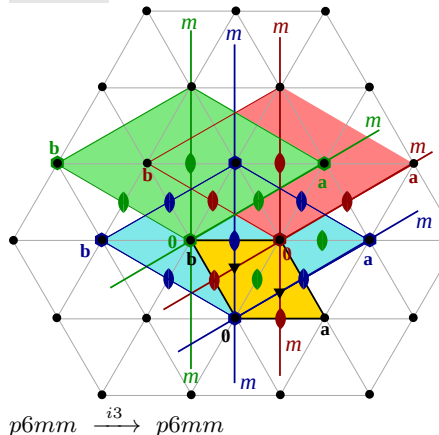
$Pm\bar{3}m$	$1a; 3c$	$1b; 3d$	$8g$	$12i; 12j$	$6e, 6f, 12h$	$8g; 24m$	$2 \times 24n$
(221) 4 conjugate subgroups			$2 \times 12i; 24l$	$2 \times 12j; 24k$	$2 \times 24k; 2 \times 24l$	$2 \times 24m; 48n$	$4 \times 48n$

• BCS WYCKSPLIT $\mapsto$ Gemma de la Flor

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: $j = 3$

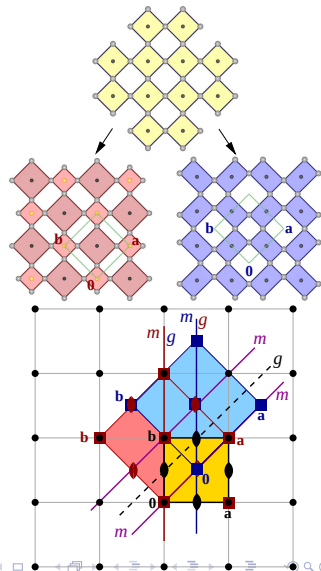
Beispiel (2D, Flächengruppe)



k2-Untergr.: 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
 - ▶ Perowskit-Stammbaum $P4/mmm \xrightarrow{k2} P4/mbm$
(s. Buch UM)

Beispiel $p4mm \xrightarrow{i2} p4mm$



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

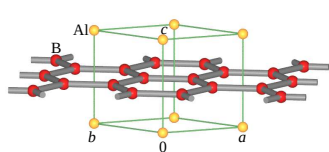
• Ebenengruppen

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	
....						
$p4mm$	$p4mm$	$\frac{1}{2}(\mathbf{a} - \mathbf{b}), \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b})$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$			$2 \cdot 1 \cdot 1$
$p6mm$	$p6mm$	$\mathbf{a}, \mathbf{b}$				$1 \cdot 1 \cdot 1$

• 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	
....						
$P4/mbm$	$P4/mmm$	$\frac{1}{2}(\mathbf{a} - \mathbf{b}), \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b}), \frac{1}{2}\mathbf{c}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; 0, 0, \frac{1}{2}$			$4 \cdot 1 \cdot 1$
$P6/mmm$	$P6/mmm$	$\mathbf{a}, \mathbf{b}, \frac{1}{2}\mathbf{c}$	$0, 0, \frac{1}{2}$			$2 \cdot 1 \cdot 1$
$P6_3/mmc$	$P6/mmm$	$\mathbf{a}, \mathbf{b}, \frac{1}{2}\mathbf{c}$	$0, 0, \frac{1}{2}$			$2 \cdot 1 \cdot 1$
...						

k-Untergruppe: Beispiel $P6/mmm \xrightarrow{k2} P6_3/mmc$ (AlB₂-Stammbaum)



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

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

k2
a, b, 2c

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

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

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

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

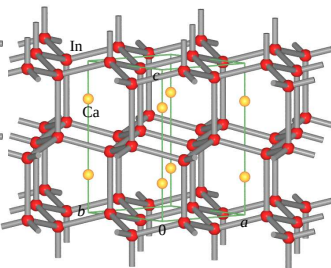
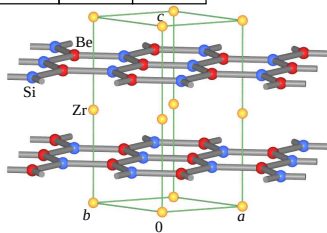
ZrBeSi

no. 194

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

CaIn₂

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



- ① Einleitung
- ② Kristallographische Grundlagen
 - Beschreibung von Kristallstrukturen I
 - Kristall(struktur), Gitter(vektoren), Basiswechsel
 - Abbildungen, Isometrien
 - Beschreibung von Kristallstrukturen II
- ③ Von Gruppen und Untergruppen
 - Mathematische Gruppen
 - Klassifizierung von Untergruppen der Raumgruppen
 - Formales zu Stammbäumen
- ④ Maximale Untergruppen
 - t-Untergruppen
 - i-Untergruppen
 - k-Untergruppen
- ⑤ **Komplexere Symmetriebeziehungen**
- ⑥ Strukturfamilien
- ⑦ Zusammenfassung, Literatur

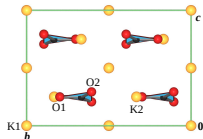
Gemeinsame Obergruppe: Beispiel „Soda-Pottasche“

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

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

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

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



a=521 pm
c=645 pm

t3
a, a + 2b, c



t2



a=568 pm
b=992 pm
c=702 pm
 $\beta=96.8^\circ$



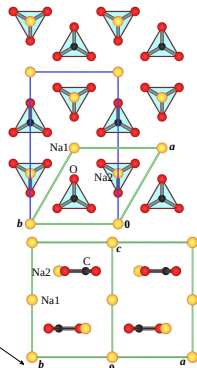
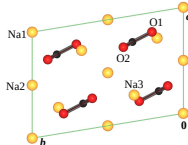
a=525 pm
b=898 pm
c=621 pm
 $\alpha=99.3^\circ$

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

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

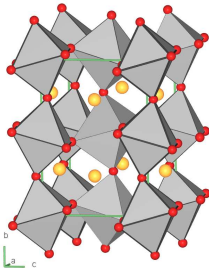
Na1:	4a	Na2:	4c	C:	4c	O1:	8g	O2:	8g
2/m..		m2m		m2m		m2m		m2m	..m
0	0	0	0	0	0	0	0.694	0	0.694
0	0.333	0	0.333	0	0.333	0.204	0.898	0	0.898
0	$\frac{1}{4}$	0	$\frac{3}{4}$	0	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	$\frac{3}{4}$

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



Allgemeine Untergruppe: Beispiel GdFeO_3

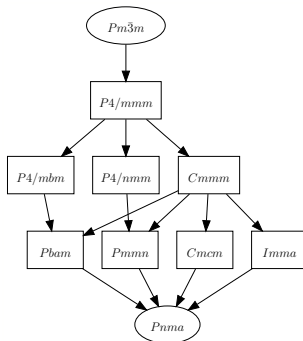
• GdFeO_3 : Kristallstruktur



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

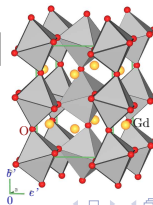
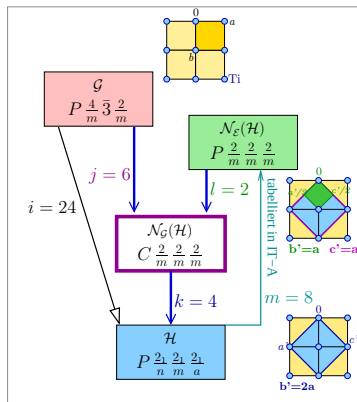
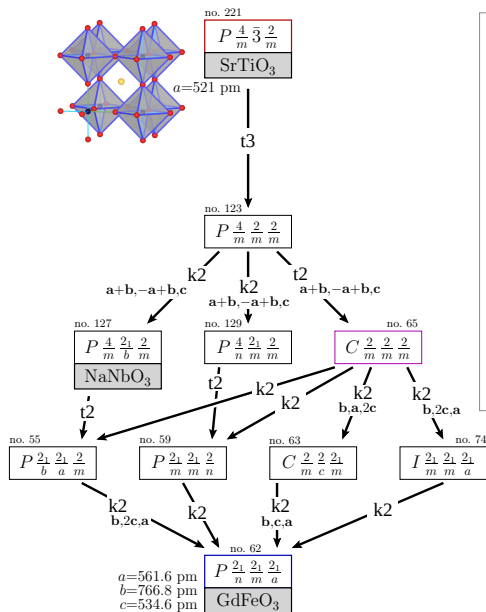
• Symmetriestabstiege:
 Gesamtordnung: $i = 24$
 $\mapsto 4$ Konjugiertenklassen der
 Länge 6
 mögliche Lagen-Aufspaltung:

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 GdFeO₃



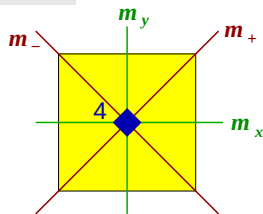
Normalisatoren von Gruppen (allgemein)

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** $\Downarrow$

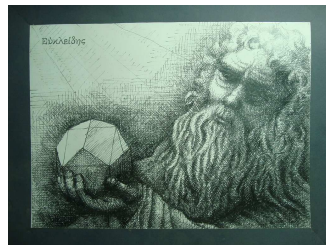
Beispiel (2D, PG)



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

*Eine Untergruppe $\mathcal{H}$ ist immer Normalteiler $\mathcal{N}$ in ihrem Normalisator $\mathcal{N}_{\mathcal{G}}(\mathcal{H})$

- ▶ 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.

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

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

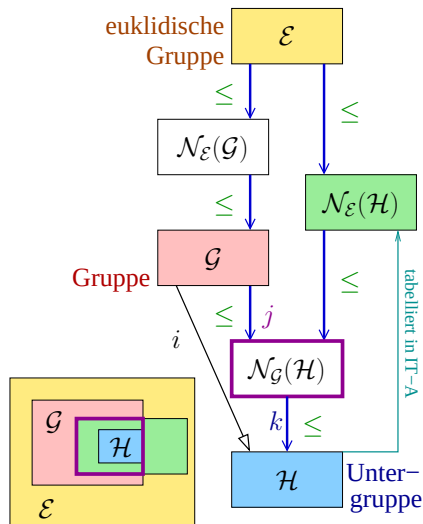
Damit besteht der Normalisator $\mathcal{N}_{\mathcal{G}}(\mathcal{H})$ aus allen Elementen, die sowohl in der Obergruppe $\mathcal{G}$ als auch im Normalisator der Untergruppe $\mathcal{N}_{\mathcal{E}}(\mathcal{H})$ enthalten sind:

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

Das Verhältnis der 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 Konjugiertenklassen

• Spezialfälle für maximale Untergruppen

(Einzelschritte der Symmetriereduktion)

- ▶ $\mathcal{H}$ hat mehrere konjugierte Untergruppen in $\mathcal{G} \mapsto$ äquivalente Strukturen !

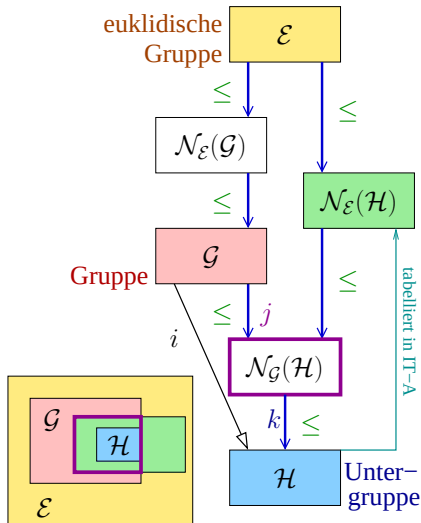
- ▶ $\mathcal{H} = \mathcal{N}_\epsilon(\mathcal{H}) = \mathcal{N}_\mathcal{G}(\mathcal{H})$
- ▶ $j=i$ = Zahl der konjugierten Untergruppen
- ▶ z.B. Orientierungskonjugation $p6mm \xrightarrow{t3} c2mm$, Translationskonjugation $p6mm \xrightarrow{i3} p6mm$

- ▶ 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. ▶ GdFeO_3 Perowskit-Stammbaum



- ① Einleitung
- ② Kristallographische Grundlagen
 - Beschreibung von Kristallstrukturen I
 - Kristall(struktur), Gitter(vektoren), Basiswechsel
 - Abbildungen, Isometrien
 - Beschreibung von Kristallstrukturen II
- ③ Von Gruppen und Untergruppen
 - Mathematische Gruppen
 - Klassifizierung von Untergruppen der Raumgruppen
 - Formales zu Stammbäumen
- ④ Maximale Untergruppen
 - t-Untergruppen
 - i-Untergruppen
 - k-Untergruppen
- ⑤ Komplexere Symmetriebeziehungen
- ⑥ **Strukturfamilien**
- ⑦ Zusammenfassung, Literatur

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 Salze¹
 - ▶ 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 Einleitung
- ② Kristallographische Grundlagen
 - Beschreibung von Kristallstrukturen I
 - Kristall(struktur), Gitter(vektoren), Basiswechsel
 - Abbildungen, Isometrien
 - Beschreibung von Kristallstrukturen II
- ③ Von Gruppen und Untergruppen
 - Mathematische Gruppen
 - Klassifizierung von Untergruppen der Raumgruppen
 - Formales zu Stammbäumen
- ④ Maximale Untergruppen
 - t-Untergruppen
 - i-Untergruppen
 - k-Untergruppen
- ⑤ Komplexere Symmetriebeziehungen
- ⑥ Strukturfamilien
- ⑦ Zusammenfassung, Literatur

- ▶ Strukturbeschreibung, Standardisierung
- ▶ äquivalente Beschreibungen (euklidischer Normalisator)
- ▶ Nutzen und Anwendungsbereiche von BÄRNIGHAUSEN-Stammbäumen
- ▶ Untergruppen anschaulich/kristallographisch + mathematisch
- ▶ Bedeutung von Konjugation/Konjugiertenklassen
- ▶ **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, größere Stammbäume
- ▶ ! IT-A, IT-A1 und BCS helfen !

- ▶ 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.

► 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, ... ⇒ **Gemma de la Flor**

Danke!



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