

2. Symmetrie mit konstantem Punkt

Symmetrioperationen (mathematische Beschreibung)

3. Translationssymmetrie

Translation als Symmetrioperation

Abbildungen I

Basiswechsel

Abbildungen II

Gruppentheorie

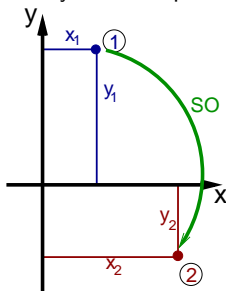
Untergruppen

Reziproker Raum

Faktorgruppen

Mathematische Beschreibung von Punktsymmetrieoperationen

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

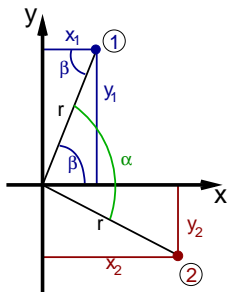


- ▶ Symmetrieoperation = 3×3 -Matrix, die mit (Spalten)-Vektor (x_1, y_1, z_1) multipliziert, die Koordinaten des symmetrieäquivalenten Punktes ergibt:

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

Drehung D: Mathematische Beschreibung

- ▶ 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 $y_2 = -r \sin(\alpha - \beta)$

Drehung D: 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 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:

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

Matrizen der Basis-Symmetrieoperationen

Drehung D (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)

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

Matrizen zusammengesetzter 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)

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

Kristallstruktur, Motiv, Periodizität

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

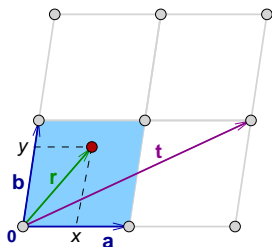
Gitter, Translationsvektor

Def.: 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.

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

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

 \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.

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 $[\rho m^2]$

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 Zelle: $V^2 = \det(\mathbf{G})$
- ▶ 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 48 Stück)

Notation in den International Tables A

- ▶ vereinfachte Darstellung dieser Matrizen in den International Tables Vol. 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 :
$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{pmatrix}$$

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

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

- ▶ 'Hintereinanderausführen' von Symmetrieoperationen =
Matrixmultiplikation (vgl. Punktgruppen) $\mathcal{U} = \mathcal{V}\mathcal{W}$

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

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:

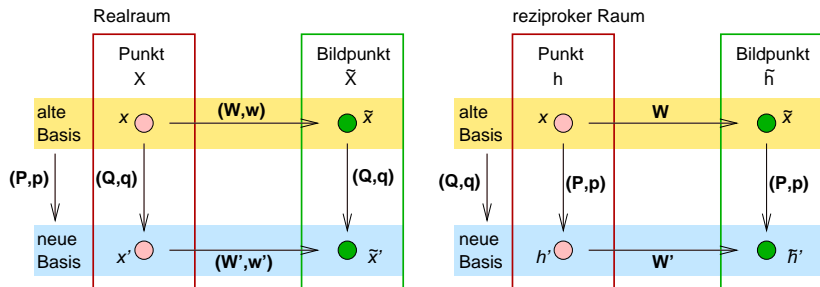
$$\blacktriangleright \chi_p = \begin{pmatrix} x_p \\ y_p \\ z_p \\ \hline 1 \end{pmatrix} \text{ und } \chi_q = \begin{pmatrix} x_q \\ y_q \\ z_q \\ \hline 1 \end{pmatrix} \text{ und damit für den Vektor PQ } \chi_q -$$

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

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

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

Übersicht: Transformationen, Abbildungen, Basiswechsel



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: $(\mathbf{a}' \quad \mathbf{b}' \quad \mathbf{c}') = (\mathbf{a} \quad \mathbf{b} \quad \mathbf{c}) \mathbf{P} + \mathbf{p}$

- ▶ oder in der geränderten Matrix: $\mathcal{P} = \begin{pmatrix} \mathbf{P} & \mathbf{p} \\ \mathbf{o} & 1 \end{pmatrix}$

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

(Basis = Vektoren!)

- ▶ Transformation des metrischen Tensors
 - ▶ 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 der Punktkoordinaten

▶ 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:

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

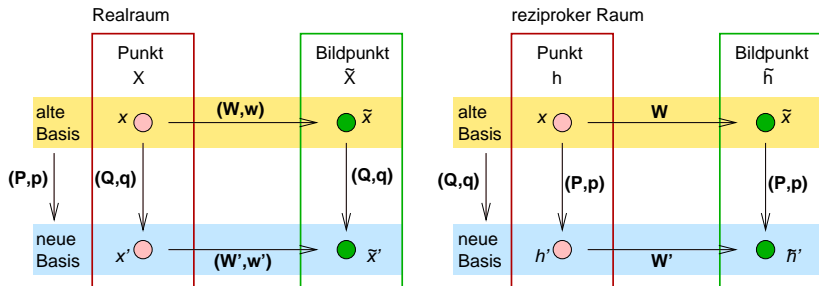
▶ oder in der geränderten Matrix: $\mathcal{Q} = \begin{pmatrix} \mathbf{Q} & \mathbf{q} \\ \mathbf{o} & 1 \end{pmatrix}$

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

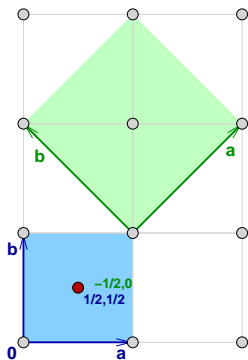
▶ mit $\mathcal{P} = \mathcal{Q}^{-1} = \begin{pmatrix} \mathbf{P} & \mathbf{p} \\ \mathbf{o} & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{Q}^{-1} & -\mathbf{Q}^{-1}\mathbf{q} \\ \mathbf{o} & 1 \end{pmatrix}$

Basiswechsel III: Realer/reziproker Raum

- ▶ kovariante Größen transformieren mit der gleichen Matrix
 - ▶ mit \mathcal{P} transformieren:
 - ▶ Vektoren im Realraum (z.B. die Basisvektoren \mathbf{a}_i)
 - ▶ Punkte im reziproken Raum (z.B. Millerindizes h, k, l)
 - ▶ mit \mathcal{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

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

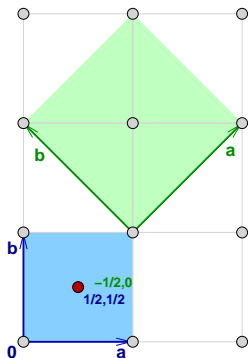
- ▶ $P^{-1} = Q = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -1 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

- ▶ 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: $V' = \det(P)V$ hier $\det(P) = 2$

Basiswechsel: 2-dimensionales Beispiel



- ▶ Transformation der Basisvektoren mit der geränderten Matrix $\mathcal{P} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

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

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

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

- ▶ Isometrien sind affine Abbildungen, die alle Abstände und Winkel (und damit auch Volumina) aller Gegenstände unverzerrt lassen.
- ▶ Bedingungen:
 - ▶ Volumenänderungen sind durch die Determinante der Abbildungsmatrix \mathbf{W} bestimmt:

$$\det(\mathbf{W}) = \pm 1$$

(aber: nicht hinreichende Bedingung)

- ▶ hinreichend: 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.
- ▶ Invarianten der Abbildung sind unabhängig von der Wahl des Koordinatensystems (Basiswechsel):
 - ▶ $\det(\mathbf{W})$
 - ▶ $\text{Sp}(\mathbf{W})$

Beispiel: hexagonale Basis

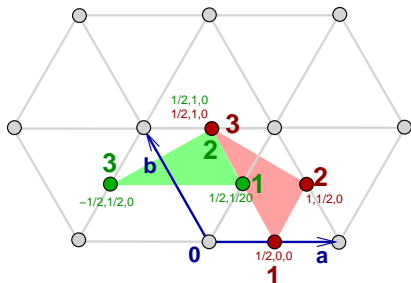
- ▶ $a = b \neq c; \gamma = 120^\circ;$

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

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

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

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



Typen von Isometrien I

I. eigentliche Symmetrieoperationen (1. Art) $\mapsto \det(\mathbf{W}) = +1$

▶ **Identität** (1; I)

- ▶ $\mathbf{W} = \mathbf{I}$ (Einheitsmatrix) und $\mathbf{w} = \mathbf{0}$ (Nullspalte)
- ▶ $x = \tilde{x}$ für alle Punkte
- ▶ Jeder Punkt ist Fixpunkt.

▶ **Translationen** T :

- ▶ $\mathbf{W} = \mathbf{I}$ und $\mathbf{w} \neq \mathbf{0}$
- ▶ Es gibt keinen Fixpunkt.

▶ **Drehungen** D und **Schraubungen** D_n :

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

- ▶ Der Drehwinkel α ergibt sich aus der Spur der Matrix \mathbf{W} :

$$1 + 2 \cos \alpha = Sp(\mathbf{W})$$

- ▶ Drehung D : $w' = 0$
- ▶ Schraubung D_n : $w' \neq 0$

Typen von Isometrien II

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

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

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

▶ **Drehinversion**

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

▶ **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: $\mathbf{t} = \mathbf{0}$ (eine Ebene bleibt fest)
- ▶ Gleitspiegelung: $\mathbf{t} \neq \mathbf{0}$

Wiederholung: Gruppenaxiome

1. Eine Gruppe ist eine Menge \mathcal{G} 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:

$$eg_i = g_i e = g_i \text{ für alle } g_i \in \mathcal{G}$$

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} : Ordnung der Gruppe.
 - ▶ Punktgruppen: endliche Gruppen
 - ▶ Raumgruppen: unendliche Gruppen
 - ▶ Ordnung k eines Elementes: $g^k = e$
 - ▶ z.B. vierzählige Drehachse: $k = 4$
 - ▶ Kommutative/Abelsche Gruppen: $g_i g_k = g_k g_i$

Gruppentheorie: ... angewandt (und bekannt ?)

- Def.** Die Molekülsymmetrie bildet eine endliche Gruppe, welche die Punktgruppe \mathfrak{P} des Moleküls genannt wird.
- Def.** Die Menge aller Symmetrieeoperationen (Isometrien) einer Kristallstruktur heißt die *Raumgruppe* \mathfrak{G} dieser Kristallstruktur.
- Def.** Die Punktgruppe \mathfrak{P} einer Kristallstruktur ist die Symmetriegruppe des Bündels der Flächennormalen.
- Def.** Die Menge aller Symmetrieeoperationen einer Punkt/Raum-Gruppe, welche einen Punkt festlassen, heißt die Lagesymmetriegruppe \mathfrak{S} (Stabilisator) diese Punktes.
- ▶ \mathfrak{S} ist eine Untergruppe von \mathfrak{P} bzw. \mathfrak{G} .
 - ▶ Punkte allgemeiner Lage: $\mathfrak{S} = \mathfrak{I}$ (nur Identität)

Gruppentheorie: ... angewandt (und unbekannt)

- ▶ Die Menge aller Translationen einer Raumgruppe \mathcal{G} nennt man die Translationengruppe \mathcal{T} .
- ▶ \mathcal{T} ist eine Untergruppe der Raumgruppe.
- ▶ \mathcal{T} ist Normalteiler $\mathcal{T} \triangleleft \mathcal{G}$.
- ▶ Bei der Nebenklassenzerlegung (Coset decomposition) 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 \mathfrak{P} .
- ▶ ...

Untergruppen

- ▶ Komplex aus \mathcal{G} : beliebige Untermenge $A = \{a_1, a_2, \dots\}$
- ▶ 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{L} gibt, für die $\mathcal{H} < \mathcal{L} < \mathcal{G}$ gilt.
- ▶ Ist \mathcal{H} eine maximale Untergruppe von \mathcal{G} , dann nennt man \mathcal{G} eine minimale Obergruppe von \mathcal{H} .

Bedeutung von Untergruppen in der (Kristall)-Chemie

... zur Beschreibung von

- **statischen Molekül/Kristallstrukturen** (Strukturzusammenhänge)

1. Überstrukturen/Ordnungsvarianten

- ▶ Substitution symmetrieäquivalenter Positionen durch verschiedene Elemente
 - ▶ b.c.c. → CsCl; Diamant → Zinkblende
- ▶ partielle Besetzung symmetrieäquivalenter Lücken
 - ▶ f.c.c. → CdCl₂; h.c.p. → CdI₂

2. Verzerrungen (elektronisch, p/T-induziert)

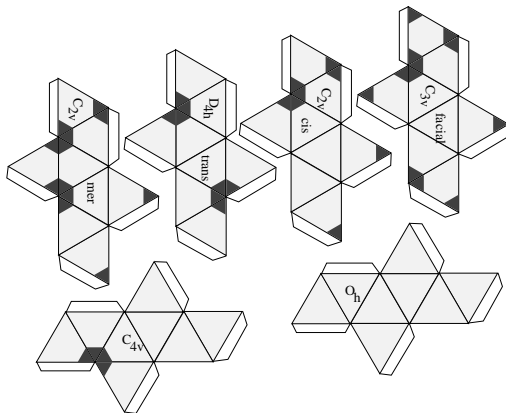
- ▶ Jahn-Teller-Effekt/Peierls-Verzerrungen
- ▶ stereochemische aktive 'Lone-Pairs'
- ▶ Änderungen des Bindungstyps, z.B. Ausbildung kovalenter Bindungen
- ▶ ...

- **dynamischen Effekten** (Phasenumwandlungen, Zwillingsbildung)

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

Bedeutung von Untergruppen in der Molekülchemie

- Die kristallographischen Punktgruppen der Moleküle sind entweder Untergruppen der kubischen Punktgruppe $\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$ der Ordnung 48 oder der hexagonalen Punktgruppe $\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ der Ordnung 24.
- Beispiel: Substitutionsmuster oktaedrischer Komplexe:



Klassifizierung von Untergruppen \mathfrak{H} der Raumgruppen

translationen-gleich (t)

- ▶ Ausdünnung der Symmetrie innerhalb der Elementarzelle (**W** !)
- ▶ Translationengitter unverändert
- ▶ $\mathfrak{T}_H = \mathfrak{T}_G$ und $\mathfrak{P}_H < \mathfrak{P}_G$
- ▶ d.h. gleiche Größe der primitiven Elementarzelle

klassen-gleich (k)

- ▶ Fortfall von Translationssymmetrie (**w**)
- ▶ d.h. Vergrößerung der primitiven Elementarzelle
- ▶ Gruppe und Untergruppe gehören zur gleichen Kristallklasse
- ▶ $\mathfrak{T}_H < \mathfrak{T}_G$ und $\mathfrak{P}_H = \mathfrak{P}_G$
- ▶ Spezialfall: **isomorph (i)**
 - ▶ Gruppe und Untergruppe gehören zum gleichen/enantiomorphen Raumgruppentyp

Maximale Untergruppen

Satz von Hermann (1929):

- ▶ Eine maximale Untergruppe einer Raumgruppe ist entweder translationengleich oder klassengleich.

Kodierung der Untergruppen in den International Tables: Bsp. $\mathcal{G} = Cmca$ **Maximal non-isomorphic subgroups**

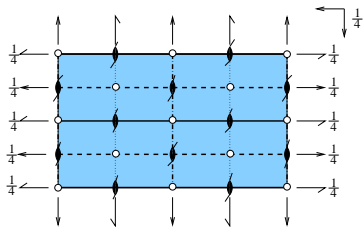
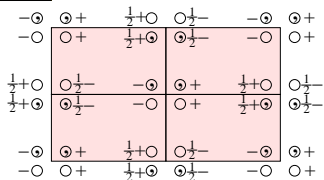
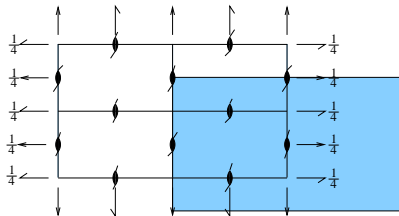
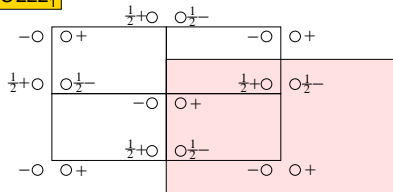
- I [2] $C222_1$ (1;2;3;4;)+ *translationengleich*
 [2] $C112_1/a$ ($P2_1/c$) (1;2;5;6)+
 ...
- IIa [2] $Pmcb$ ($Pbam$) 1;2;3;4;5;6;7;8 *klassengleich*
 [2] $Pbna$ ($Pbcn$) 1;2;3;4;(5;6;7;8)+ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ (gleiche konventionelle Zelle)
- ...
 IIb none *klassengleich*
 (vergrößerte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

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

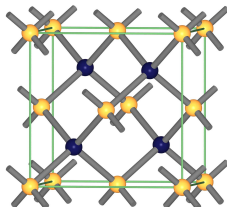
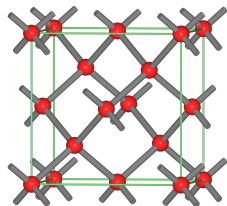
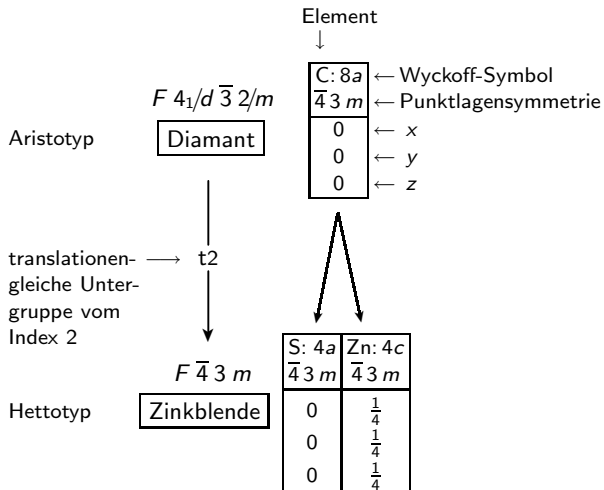
- IIc [3] $Cmca$ ($a' = 3a$); [3] $Cmca$ ($b' = 3b$); [3] $Cmca$ ($c' = 3c$)

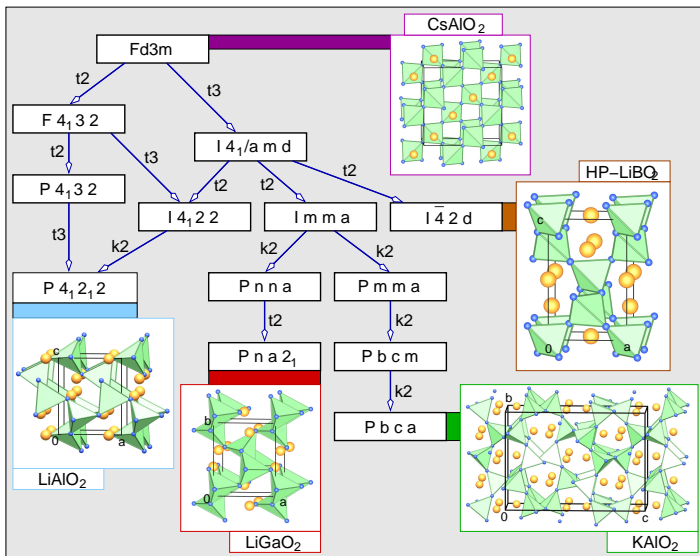
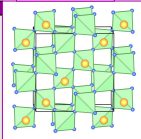
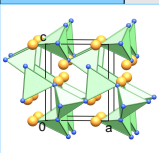
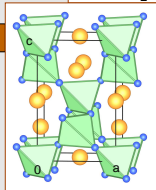
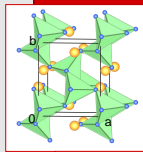
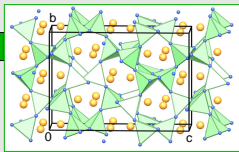
Minimal non-isomorphic supergroups

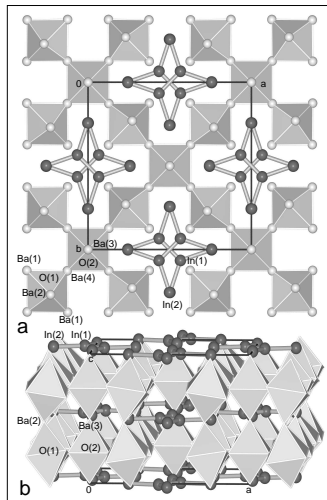
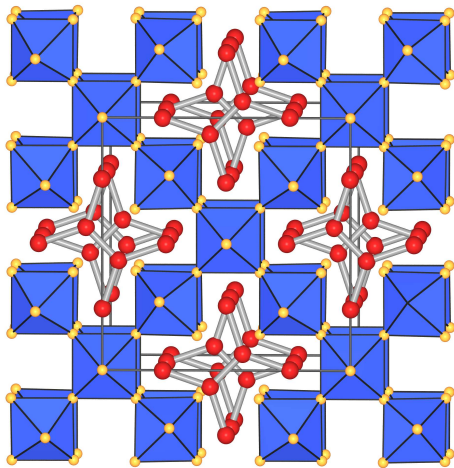
- I none *translationengleich*
 II [2] $Fmmm$; [2] $2a = a, 2b=b$ ($Pmma$); [2] $Cmma$ ($2c=c$) *klassengleich*

t-Symmetrieabbau $Cmca \rightarrow C222_1$ **$Cmca$**  **$C222_1$** 

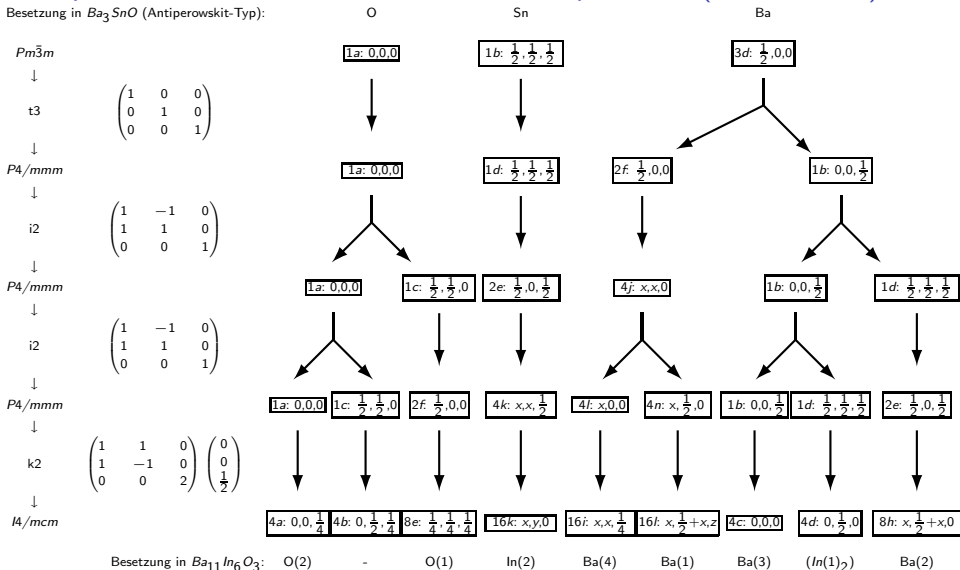
Beispiel I: Symmetriestammbaum Diamant → Zinkblende



Beispiel II: 'Stammbaum' der Tetraeder-Raumnetzstrukturen $A^I\text{MO}_2$ CsAlO₂HP-LiBO₂LiAlO₂LiGaO₂KAlO₂

Beispiel III: Struktur von $\text{Ba}_{11}\text{In}_6\text{O}_3$ 

Beispiel III: Stammbaum $Ba_{11}In_6O_3 \rightarrow$ Antiperowskit (z.B. Ba_3SnO)

Besetzung in Ba_3SnO (Antiperowskit-Typ):

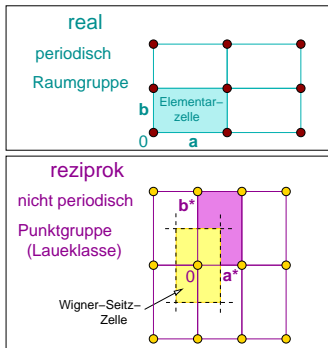
Symmetrie-Abbau und Domänenbildung

- ▶ Domänenbildung bei Phasen, die in Untergruppen kristallisieren
- ▶ Zahl der Domänensorten = Index der Symmetriereduktion
- ▶ translationen-gleiche Untergruppen (t)
 - ▶ Zwillings- bzw. Viellingsdomänen
 - ▶ im Beugungsbild wird höhere Symmetrie vorgetäuscht
 - ▶ z.B. Dauphinee-Zwillinge bei Quarz ($P6_222 \rightarrow P3_121$)
- ▶ klassen-gleiche Untergruppe (k oder i)
 - ▶ Antiphasendomänen
 - ▶ i.A. keine Auswirkungen auf das Beugungsbild

Literatur zu Gruppe-Untergruppe-Beziehungen

- Erklärung und viele einfache Beispiele
 - ▶ 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).
- im WWW
 - ▶ E. Kroumova, J. M. Perez-Mato, M. I. Aroyo, S. Ivantchev, G. Madariaga, H. Wondratschek: *The Bilbao Crystallographic Server: A web site with crystallographic tools using the International Tables for Crystallography*
<http://www.cryst.ehu.es>

Reziprokes Gitter I



- ▶ Definition des reziproken Gitters:
 - ▶ $\mathbf{a}\mathbf{a}^* = 1$ usw. und $\mathbf{a}\mathbf{b}^* = 0$ usw.
 - ▶ d.h. $\mathbf{a}^* \perp \mathbf{b}, \mathbf{c}$ usw.

- ▶ Wegen

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

- ▶ und

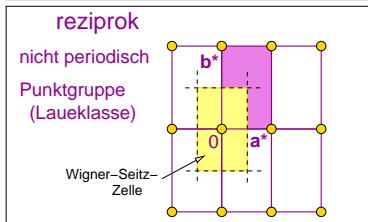
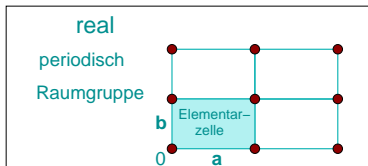
$$\mathbf{r}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* = \begin{pmatrix} h & k & l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}^* \\ \mathbf{b}^* \\ \mathbf{c}^* \end{pmatrix}$$

- ▶ beschreibt das Skalarprodukt:

$$\mathbf{r}\mathbf{r}^* = hx + ky + lz = \mathbf{h}\mathbf{x}$$

- ▶ den Abstand des Punktes \mathbf{x} von der Netzebenenchar \mathbf{h} (Phasendifferenz).

Reziprokes Gitter II: Elementarzelle und Symmetrie

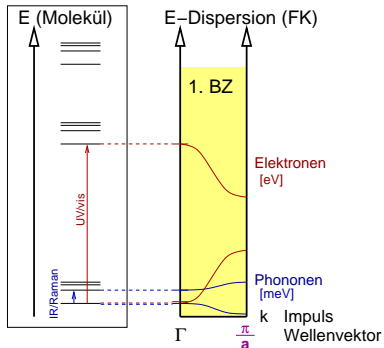
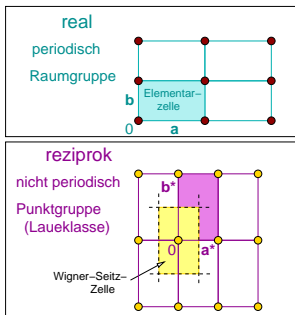


- ▶ Punktsymmetrie (Laueklasse)
- ▶ Ursprung im Zentrum des reziproken Gitters
- ▶ Elementarzelle: Wigner-Seitz-Zelle (Polyeder mit den Mittelsenkrechten zwischen dem Ursprung und allen benachbarten Gitterpunkten als Flächen).
- ▶ enthält genau einen reziproken Gitterpunkt
- ▶ \equiv 1. Brillouin-Zone

Reziprokes Gitter III ($\mathbf{r}\mathbf{r}^*$ als Phase!)

- **Beugung** Photonen (Röntgen); e^- (E: [keV]); n
 - ▶ positive Interferenz (Reflex) \mapsto Streuvektor \mathbf{s} = reziproker Gittervektor \mathbf{r}^*
 - ▶ M: Intensitätsgewichtetes reziprokes Gitter
 - ▶ $F_{\mathbf{h}} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(\mathbf{h}\mathbf{x}_j)} = \int \rho_{\mathbf{x}} e^{2\pi i\mathbf{h}\mathbf{x}} dV$
- **Elektronische Strukturen** e^- (E: [eV])
 - ▶ LCAO (Blochsummen): $\psi = \sum_j \phi_j e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}\mathbf{a}}$
 - ▶ mit: $\mathbf{k} = \frac{\pi}{\mathbf{a}}$
 - ▶ $\mathbf{k} = 0$: MO-Schema (M: ΔE : UV/vis-Spektroskopie)
 - ▶ \mathbf{k} beliebig: Bandstruktur $E(\mathbf{k})$
- **Gitterdynamik** Phononen (E: [meV])
 - ▶ Elemente der dynamischen Matrix: $D_{kk'} = \frac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \sum_{l'} V_{kl, k'l'} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_l - l'}$
 - ▶ mit: \mathbf{q} : Wellenvektor
 - ▶ $\mathbf{q} = 0$: Schwingungsenergien (M: ΔE : IR/Raman-Spektroskopie)
 - ▶ \mathbf{q} beliebig: Phononendispersion $E(\mathbf{q})$ (M: inelastische n-Streuung)

Reziprokes Gitter IV



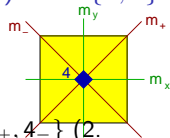
- Darstellungstheorie

- ▶ 'Lösung' des E-Eigenwertproblems (Blockdiagonalisierung von \mathbf{H} bzw. der dynamischen Matrix \mathbf{D})
- ▶ Faktorgruppenanalyse: Übergang vom translationssymmetrischen Fall (Kristall, mit Dispersion) zum nichttranslationssymmetrischen Fall (Elementarzelle, Molekül, $\mathbf{k} = 0$)

Nebenklassenzerlegung; Faktorgruppen: Mathematisch

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

Beispiel: Nebenklassenzerlegung der PG des Quadrates (\mathcal{Q}) nach $\{1, 2\}$ (\mathcal{N})



- ▶ $\mathcal{Q} = \{1, 2, 4_+, 4_-, m_x, m_y, m_+, m_-\}$ (PG: 4mm)
- ▶ $\mathcal{N} = \{1, 2\}$ (1. Nebenklasse) und Normalteiler
- ▶ aus 4_+ (nicht in \mathcal{N}) durch Multiplikation mit $\{1, 2\} \mapsto \{4_+, 4_-\}$ (2. Nebenklasse)
- ▶ aus m_x durch Multiplikation mit $\{1, 2\} \mapsto \{m_x, m_y\}$ (3. Nebenklasse)
- ▶ aus m_+ $\mapsto \{m_+, m_-\}$ (4. Nebenklasse)
- ▶ Gruppentafel der Nebenklassen:

	$\{1, 2\}$	$\{4_+, 4_-\}$	$\{m_x, m_y\}$	$\{m_+, m_-\}$
$\{1, 2\}$	$\{1, 2\}$	$\{4_+, 4_-\}$	$\{m_x, m_y\}$	$\{m_+, m_-\}$
$\{4_+, 4_-\}$	$\{4_+, 4_-\}$	$\{1, 2\}$	$\{m_+, m_-\}$	$\{m_x, m_y\}$
$\{m_x, m_y\}$	$\{m_x, m_y\}$	$\{m_+, m_-\}$	$\{1, 2\}$	$\{4_+, 4_-\}$
$\{m_+, m_-\}$	$\{m_+, m_-\}$	$\{m_x, m_y\}$	$\{4_+, 4_-\}$	$\{1, 2\}$

- ▶ = Gruppentafel des Rechtecks (PG: 2mm); mit $\{1, 2\} = \mathcal{N}$ als Neutralelement
- ▶ Die Faktorgruppe, d.h. die Gruppe der Nebenklassen von $4\text{mm}/2$ ist isomorph zur Symmetriegruppe des Rechtecks (2mm).

Faktorgruppe einer Raumgruppe im Normalteiler \mathcal{T}

- kristallographisch

- ▶ Die Translationengruppe \mathcal{T} (Elemente: (\mathbf{I}, \mathbf{t})) ist Normalteiler jeder Raumgruppe \mathcal{G} .
- ▶ Bei der Nebenklassenzerlegung von \mathcal{G} nach \mathcal{T} stehen in jeder Nebenklasse genau die Elemente $(\mathbf{W}|\mathbf{t}')$, die den gleichen Matrixteil \mathbf{W} besitzen.
- ▶ Diese Nebenklassen bilden die Elemente der Faktorgruppe \mathcal{F} .
- ▶ Die Faktorgruppe hat die gleiche Multiplikationstafel wie die Matrixteile \mathbf{W} der Elemente jeder Nebenklasse. Die Faktorgruppe \mathcal{F} ist damit isomorph zur Punktgruppe \mathcal{P} .
- ▶ Die Translationengruppe \mathcal{T} ist Neutralelement der Faktorgruppe!

- anschaulich

- ▶ 'Projektion' der Kristallsymmetrie in die Symmetrie der Elementarzelle

Faktorgruppenzerlegung: Anwendung

- Die irreduziblen Darstellungen (IR) von $(\mathbf{I}|\mathbf{t})$ sind eindimensional und von der Form $e^{i\mathbf{k}\mathbf{t}}$

230 Raumgruppen		
73 symmorphe Raumgruppen (ohne Gleitspiegelebenen und Schraubenachsen)		157 nicht-symmorphe Raum- gruppen (mit Gleitspiegelebenen und Schraubenachsen)
↓	$\mathfrak{G}/\mathfrak{T}$	↓
$(\mathbf{W} \mathbf{0})$ (Gruppe)	↓	$(\mathbf{W} \mathbf{w})$ (!! keine Gruppe)
Da \mathfrak{T} Normalteiler ist, sind die Matrixanteile \mathbf{W} der Nebenklassen Darstellungen der Faktorgruppe und der Punktgruppe (isomorph).		
Beim Einwirken von $(\mathbf{W} \mathbf{w})$ auf translationssymmetrische Objekte entstehen für beide Raumgruppentypen Matrizen, die reduzible Darstellungen der Faktorgruppe und der Punktgruppe sind.		

Darstellungstheorie: Anwendung

- **Punktgruppen von Molekülen (Wdh.)**
 - ▶ Die Sammlung der Matrizen, die die Symmetrien eines Moleküls (Transformation von Abständen, Verschiebungsvektoren) beschreiben, bilden eine reduzible 3N-dimensionale Darstellung der Punktgruppe.
 - ▶ Die Sammlung der Spuren dieser Matrizen bilden eine reduzible 1-dimensionale Darstellung.
 - ▶ Ausreduktion nach

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_i(R)$$

mit

R Symmetrieoperation

a_i Häufigkeit der i-ten Darstellung

h Gruppenordnung

$\chi(R)$ Charakter der reduziblen Darstellung bei R

$\chi_i(R)$ Charakter der irreduziblen Darstellung i bei R

- ▶ \mapsto irreduzible Darstellungen (Symmetrie der Normalkoordinaten).

Darstellungstheorie: Anwendung (Forts.)

• Punktgruppen/Faktorgruppen von Kristallen

- ▶ 'Lösung' der Eigenwertprobleme bei Kristallen analog der der Punktgruppen, insbesondere bei geringem Impulsübertrag (z.B. Untersuchung der Schwingungszustände mittels IR/Raman-Spektroskopie).
- ▶ Analyse der Transformationsmatrizen nur der Elementarzelle
 - ▶ nur 'unveränderte' Atome tragen zur Spur der Matrix bei
 - ▶ Zahl ω_R 'unveränderter' Atome ergibt sich aus der Ordnung von Punktgruppe/Faktorgruppe (g/h) und der Ordnung der Symmetrieelemente R nach:

$$\omega_R = \frac{g}{h} \frac{h_R}{g_R}$$

- ▶ alle Matrizen dieser Atome (auf der Hauptdiagonalen) sind vom Typ

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

- ▶ für ω unveränderte Atome ist die Spur der Symmetrieoperation R :

$$\chi(R) = \omega_R(\pm 1 + 2 \cos \alpha)$$

Beispiel: Perowskit

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
Sr: 1(a)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$\leftarrow m3m$	(h=48)
Ti: 1(b)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$\leftarrow m3m$	(h=48)
O: 3(d)	E	-	$2C_2''$	$2C_4$	$2C_2'/C_2$	i	$2S_4$	-	$\sigma_h/2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$\leftarrow 4/mmm$	(h=16)
	3	0	1	1	2/1	3	1	0	1/2	1	mit $\omega_R = \frac{g}{h} \frac{h_R}{g_R} = 3 \frac{h_R}{g_R}$	
ω_R	5	2	3	3	5	5	3	2	5	3		
Γ	15	0	-3	3	-5	-15	-3	0	5	3	mit $\chi(R) = \omega_R(\pm 1 + 2 \cos \alpha)$	
A_{1g}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	(R_x, R_y, R_z)	$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	+1	+1	-1		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
E_g	+2	-1	0	0	+2	+2	0	-1	+2	0		
T_{1g}	+3	0	-1	+1	-1	+3	+1	0	-1	-1		
T_{2g}	+3	0	+1	-1	-1	+3	-1	0	-1	+1		(xy, yz, xy)
A_{1u}	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	+1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	+1		
E_u	+2	-1	0	0	+2	-2	0	+1	-2	0		
T_{1u}	+3	0	-1	+1	-1	-3	-1	0	+1	+1		(x, y, z)
T_{2u}	+3	0	+1	-1	-1	-3	+1	0	+1	-1		

Ausreduzieren: $\Gamma = 4 T_{1u}$ (IR-aktiv) + T_{2u}