

Vorlesung im Rahmen der Anorg. Chem. IIA

Symmetrie



SS 2019

Dr. A. Villinger, Universität Rostock

Übersicht

- Definition der Symmetrie
- Punktsymmetrie/Symmetrieelemente und –operatoren
- Benennung der Punktgruppen/Kristallklassen nach *Schönfliess*
- Die 32 kristallografischen Punktgruppen (Kristallklassen)
- Benennung der Punktgruppen nach *Hermann-Mauguin*
- Translationssymmetrie
- 2-Dimensionale Punktgruppen
- 2-Dimensionale Gitter
- Die 17 Flächengruppen
- 3-Dimensionale Gitter
- Die 230 Raumgruppen



1 Punktsymmetrie/Symmetrieelemente und -operatoren

Definition der *Symmetrie*:

Ein Objekt wird durch eine Abbildung wiederholt. Oder, mathematisch präziser: Ein Objekt ist bezüglich einer Transformation invariant.

Die Abbildung kann eine räumliche oder auch eine zeitliche sein: Zeitliche Symmetrie: z.B. Ziffernblatt einer Uhr im 12/24 Stundenrhythmus oder Pendel; Räumliche Symmetrie: Drehung bringt ein Objekt mit sich selbst zur Deckung, Spiegelung bringt ein Objekt mit sich selbst zur Deckung, Verschiebung bringt ein Objekt mit einem anderen zur Deckung...

Definition eines Koordinatensystems:

Vorweg: In hochsymmetrischen Strukturen, so wie man sie oft in der Grundvorlesung kennenlernt (z.B. NaCl), werden Gitterpunkte oft von Atomen besetzt. Bei den meisten Strukturen ist das nicht der Fall.

Die Lage eines Atoms wird durch *Koordinaten* x,y,z dargestellt, wobei der *Vektor* r vom Ursprung zum Atom gegeben wird durch

$$r = xa + yb + zc \quad \text{mit } a,b,c = \text{Basisvektoren in den entsprechenden Richtungen.}$$

Daraus folgt: x,y,z sind Bruchteile (üblicherweise $0 \leq x,y,z \leq 1$). Die Addition von ± 1 (generell: von irgendeiner ganzen Zahl (Bei zentrierten Zellen gelten auch die Verschiebungen entsprechend den Zentrierungsvektoren (z.B. bei c-Zentrierung der Vektor $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$) verschiebt ein Atom auf sein Gegenstück in eine der benachbarten Zellen (der Inhalt aller Zellen ist gleich. Ein (unendliches) Gitter ändert sich nicht, wenn man den Ursprung auf einen anderen Gitterpunkt verschiebt).



1 Punktsymmetrie/Symmetrieelemente und -operatoren

Symmetrieelemente bezeichnen eine räumliche Beziehung, im Sinne einer (gedachten) Bewegung eines Körpers, deren Anwendung, die Symmetrieoperation, zu einer Anordnung führt, die von der Ausgangslage nicht zu unterscheiden ist.

Punktsymmetrie ergibt sich bei Symmetrie von Molekülstrukturen die durch ein Kerngerüst (starre Massepunkte) festgelegt sind. *Symmetrieoperationen* sind Bewegungen im Raum die ein Molekül auf sich selbst abbilden lassen

Symmetrieelemente werden in der Kristallographie durch die *Hermann–Mauguin–Symbole* gekennzeichnet, während in der Molekülspektroskopie noch die älteren *Schönflies–Symbole* üblich sind.

Einfache Symmetrieelemente:

Drehung
Spiegelung
Inversion
Identität

Die einfachen Symmetrieelemente kann man miteinander koppeln und kombinieren. Bei der *Kopplung* zweier Elemente wird der Zwischenzustand nach Ausführung der ersten Operation nicht realisiert, sondern sofort die zweite angeschlossen. Die beiden erzeugenden Elemente sind danach oft nicht mehr vorhanden. Bei der *Kombination* sind Zwischenzustand und Endzustand realisiert, beide beteiligten Symmetrieelemente existieren gleichzeitig nebeneinander.

Gekoppelte Symmetrieelemente:

Drehinversionsachsen (HM)
Drehspiegelung (S)



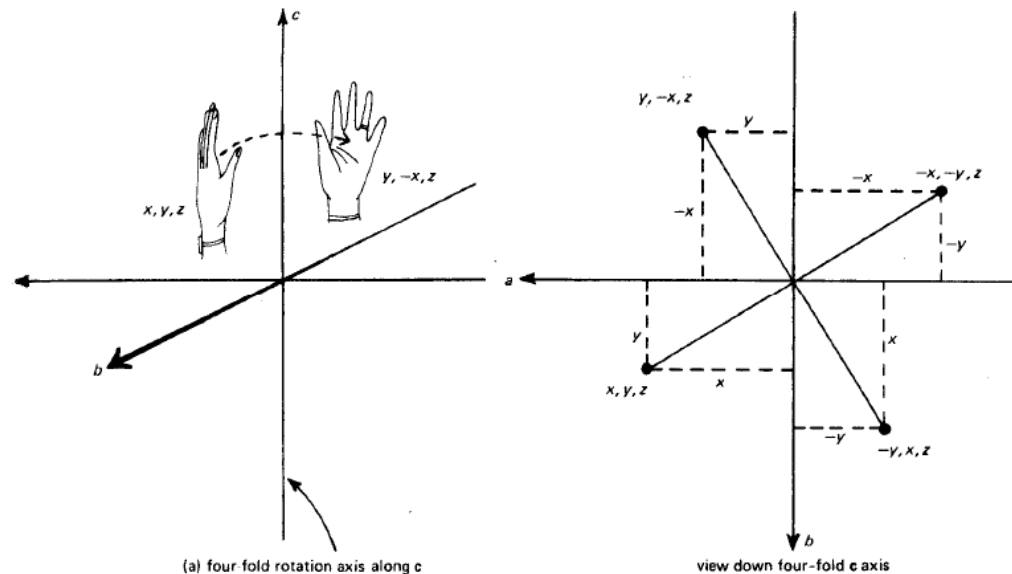
1 Symmetrieelemente und -operatoren

- i) **Drehachsen oder echte Drehungen** (1,2,3,4,6-zählig): Operatoren **1,2,3,4,6**, entsprechend einer Drehung von $360/n^\circ$ um eine bestimmte Achse. Weder die Chiralität des Gegenstands noch die Koordinate parallel zur Drehachse ändert sich. Drehachse 1 ist die Identität.

Weitere Beispiele: 2-zählige Achse entlang c: $x,y,z \rightarrow -x,-y,z$; 4-zählige Achse entlang c (im Uhrzeigersinn): $x,y,z \rightarrow y,-x,z \rightarrow -x,-y,z \rightarrow -y,x,z$ durch wiederholte Ausführung des Operators. Sonstige Drehachsen (5,7, ...) sind mit einem dreidimensionalen Gitter inkonsistent.

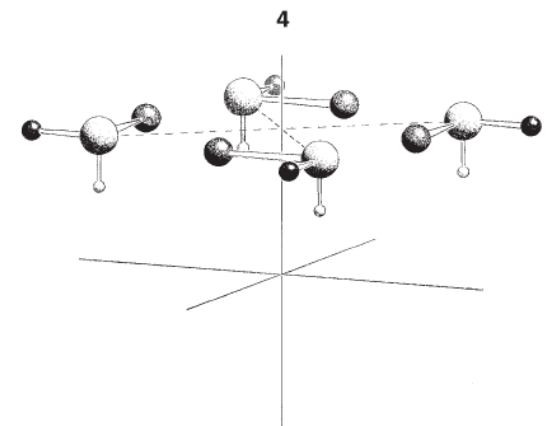
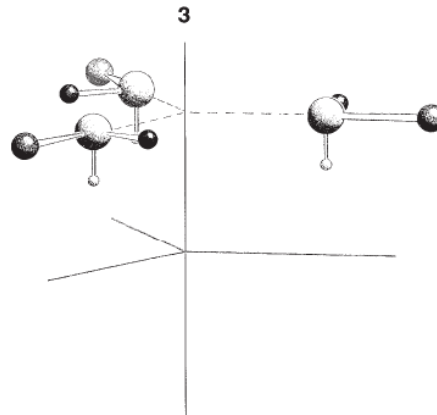
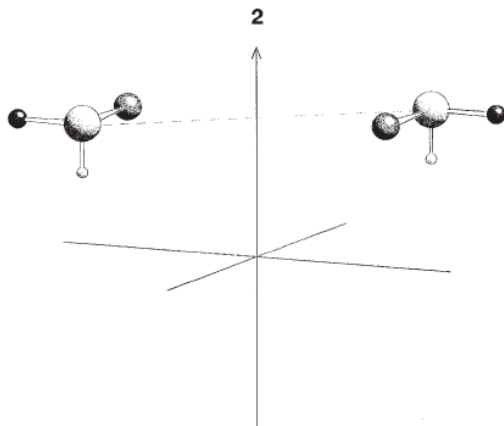
Hermann Mauguin Symbol: **n**

Schönflies Symbol: **C_n**



1 Symmetrieelemente und -operatoren

Beispiele :



Hermann Mauguin Symbolik (HM)



1 Symmetrieelemente und -operatoren

Ein Objekt, welches nach einer Drehung um eine Achse um einen bestimmten Winkel wieder identisch aussieht, bezeichnet man als drehsymmetrisch. Jedes Objekt sieht nach einer Drehung um 360° und ganzzahligen Vielfachen von 360° wieder identisch aus. Ein einfacher Strich oder ein Rechteck oder ein Parallelogramm sieht nach einer Drehung um 180° um seinen Mittelpunkt wieder identisch aus. Hier muss betont werden, dass die Drehung um eine Achse durch den Mittelpunkt des Objektes laufen muss, bei einer Drehung um einen beliebigen anderen Punkt sieht das Objekt erst wieder nach 360° identisch aus.

Man bezeichnet daher die Drehung statt über den Winkel, nachdem das Objekt jeweils wieder mit der Ausgangsposition identisch ist auch mittels des n als n -zählige Drehung.

Eineck	360°	1-zählige Drehung
Zweieck	180°	2-zählige Drehung
Dreieck	120°	3-zählige Drehung
Viereck	90°	4-zählige Drehung
Fünfeck	72°	5-zählige Drehung
Sechseck	60°	6-zählige Drehung
Siebeneck	51.4°	7-zählige Drehung
Achteck	45°	8-zählige Drehung
Kreis	0°	∞ -zählige Drehung

Eine Anordnung von vier Punkten, welche an den Ecken eines Quadrates liegen zeigt ebenfalls eine Drehsymmetrie, hier die 4-zählige Symmetrie. In diesem Falle bildet die Drehung die einzelnen Punkte jeweils aufeinander ab, die Gesamtheit der vier Punkte zeigt eine Drehsymmetrie.



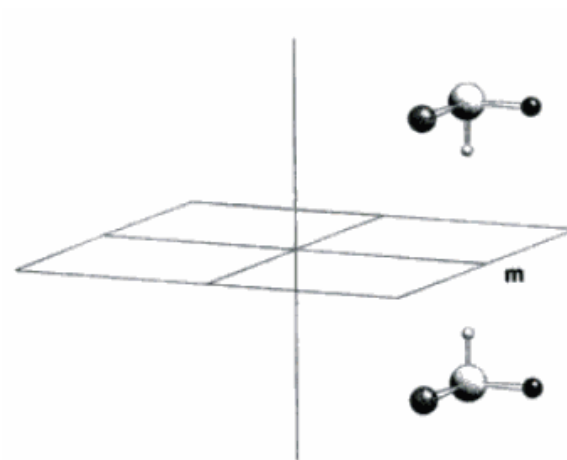
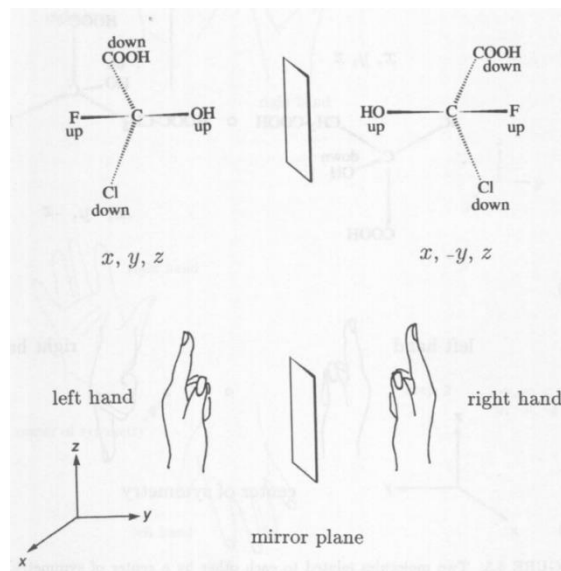
1 Symmetrieelemente und -operatoren

- ii) **Spiegelebene**: Operator m , besteht aus einer Spiegelung an einer bestimmten Ebene. Beispiel: Spiegelung an der ac -Ebene; $x,y,z (m) \rightarrow x,-y,z$.

Bei einer Spiegelung wird das Objekt an der Spiegelebene derartig abgebildet, dass jeweils paarweise alle Punkte des Objektes auf Linien senkrecht zur Spiegelebene liegen und jeweils von der Spiegelebene gleich weit entfernt liegen. Analog zur Drehung kann die Spiegelsymmetrie von einem einzigen Objekt erfüllt sein, oder zwei getrennte Objekte aufeinander abbilden.

Hermann Mauguin Symbol: m

Schönflies Symbol: C_s oder σ

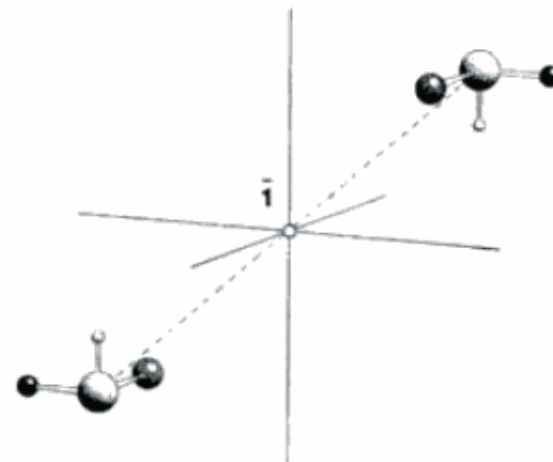
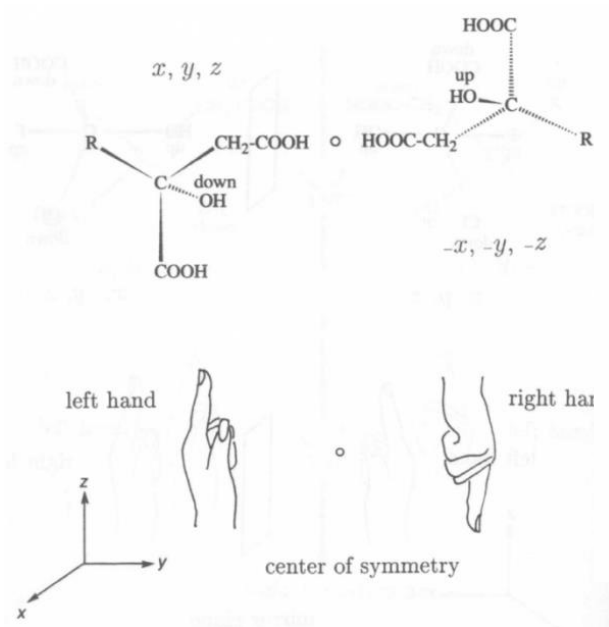


1 Symmetrieelemente und -operatoren

iii) **Inversionszentrum** (Symmetriezentrum): Operator **-1** (**i**). Als Inversion bezeichnet man die Koordinaten-transformation $x, y, z \rightarrow -x, -y, -z$ (Inversionszentrum im Ursprung). Hierbei wird die Chiralität eines chiralen Gegenstands ebenfalls invertiert (z.B. rechte Hand $\rightarrow$ linke Hand). (**i**) ist eigentlich ein Sonderfall einer *Inversionsdrehachse*, s.u.

Hermann Mauguin Symbol: **-1**

Schönflies Symbol: **i**



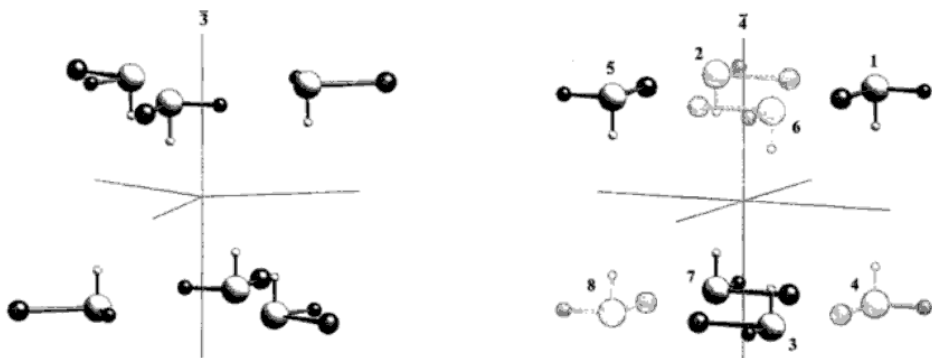
1 Symmetrieelemente und -operatoren

(iv) **Inversionsdrehachsen** oder unechte Drehungen (**1,2,3,4,6**-zählig), Operatoren **$-n$** (n -quer), definiert als eine Drehung (im Uhrzeigersinn) um $360/n^\circ$ mit anschließender **Invertierung**. z.B. -4 entlang c (unterstrichene Positionen: tatsächlich generiert; andere: Hilfskonstruktionen): $\underline{x,y,z}$ (4) $\rightarrow y,-x,z$ (i) $\rightarrow \underline{-y,x,-z}$ (4) $\rightarrow x,y,-z$ (i) $\rightarrow \underline{-x,-y,z}$ (4) $\rightarrow -y,x,z$ (i) $\rightarrow \underline{y,-x,-z}$. Der Operator -1 ist reine Inversion, -2 eine Spiegelung (m): $\underline{x,y,z}$ (2, um b) $\rightarrow -x,y,-z$ (i) $\rightarrow \underline{x,-y,z}$ (Spiegelung in der ac -Ebene). Der Operator -3 lässt sich am besten durch eine stereographische Projektion darstellen. Alle Drehinversionsachsen ändern die Chiralität.

Koppelt man das Symmetriezentrum (-1) mit den Drehachsen, entstehen die sogenannten *Drehinversionsachsen* (oder *Inversionsdrehachsen*). Die *Inversionsdrehachse* ist ein Symmetrieelement, bei dem zwei verschiedene Operationen unmittelbar hintereinander ausgeführt werden, ohne dass nach der ersten der beiden Operationen eine neue Fläche, ein neues Atom etc. entsteht.

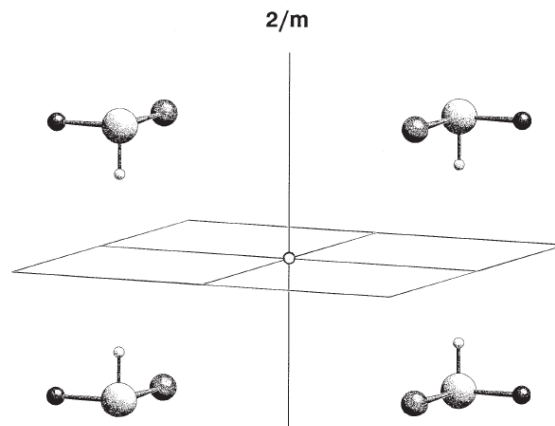
Effekt der Koppelung der Drehachsen mit einer -1

1 + -1	-1
2 + -1	m
3 + -1	-3
4 + -1	-4
6 + -1	-6 (= 3/m)



1 Symmetrieelemente und -operatoren

Im Gegensatz zur Kopplung bleiben bei der **Kombination** die *Eigenschaften* beider erzeugender Symmetrieelemente erhalten, sie werden addiert. Kombiniert man eine Drehachse mit einer senkrecht dazu stehenden Spiegelebene, so schreibt man als Symmetriesymbol z.B. $2/m$ (*sprich: "zwei über m"*). Bei einer solchen Kombination können auch zusätzliche Symmetrieelemente entstehen, wie z.B. bei $2/m$ ein *Inversionszentrum* -1 im Schnittpunkt der 2-zähligen Achse mit der Spiegelebene. Solche zusätzlichen Elemente werden normalerweise nicht mit in das Symbol aufgenommen, ihr Vorhandensein kann jedoch wichtig sein. Mit Hilfe der Gruppentheorie kann man zeigen, dass es für Kristalle genau 32 unterscheidbare Kombinationsmöglichkeiten solcher einfacher und gekoppelter Symmetrieelemente gibt.



1 Punktgruppen

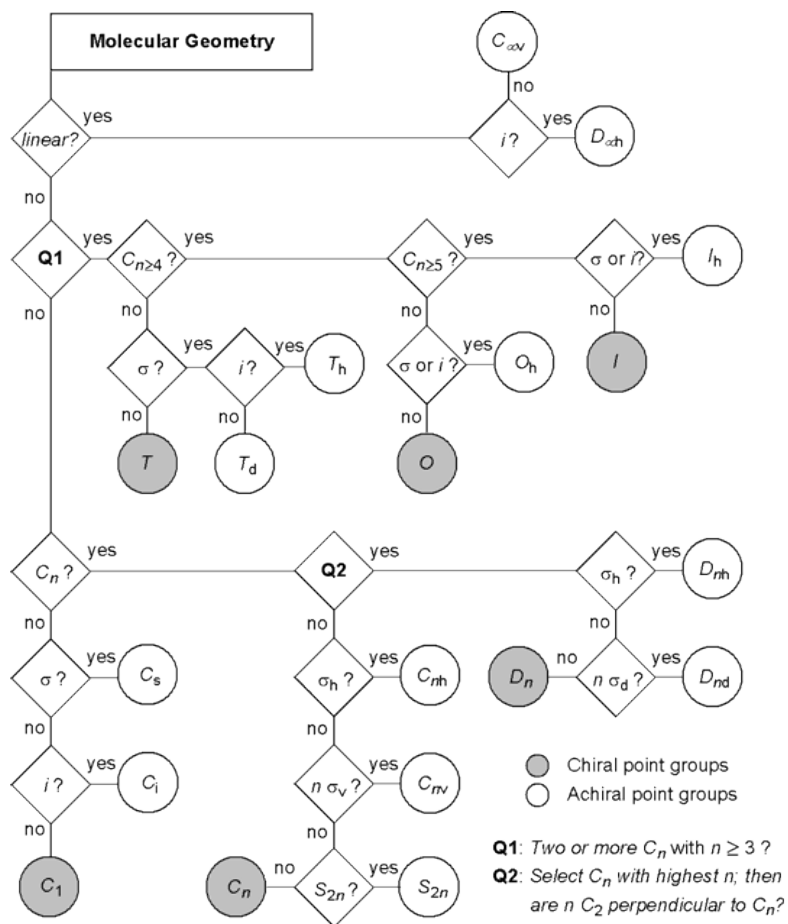
Übersicht der 32 Punktgruppen (Kristallklassen) nach SCHOENFLIESS und HERRMANN-MAUGUIN Schreibweise:

C_i	-1								
C_s	m								
C_1	1	C_2	2	C_3	3	C_4	4	C_6	6
		C_{2v}	$2mm$	C_{3v}	$3m$	C_{4v}	$4mm$	C_{6v}	$6mm$
		C_{2h}	$2/m$	C_{3h}	-6	C_{4h}	$4/m$	C_{6h}	$6/m$
		D_2	222	D_3	32	D_4	422	D_6	622
		D_{2h}	mmm	D_{3h}	-62m	D_{4h}	$4/mmm$	D_{6h}	$6/mmm$
		D_{2d}	$-42m$	D_{3d}	-3m	S_4	-4	S_6	-3
T	23	T_d	-43m	T_h	$m3$				
O	432	O_h	$m3m$						

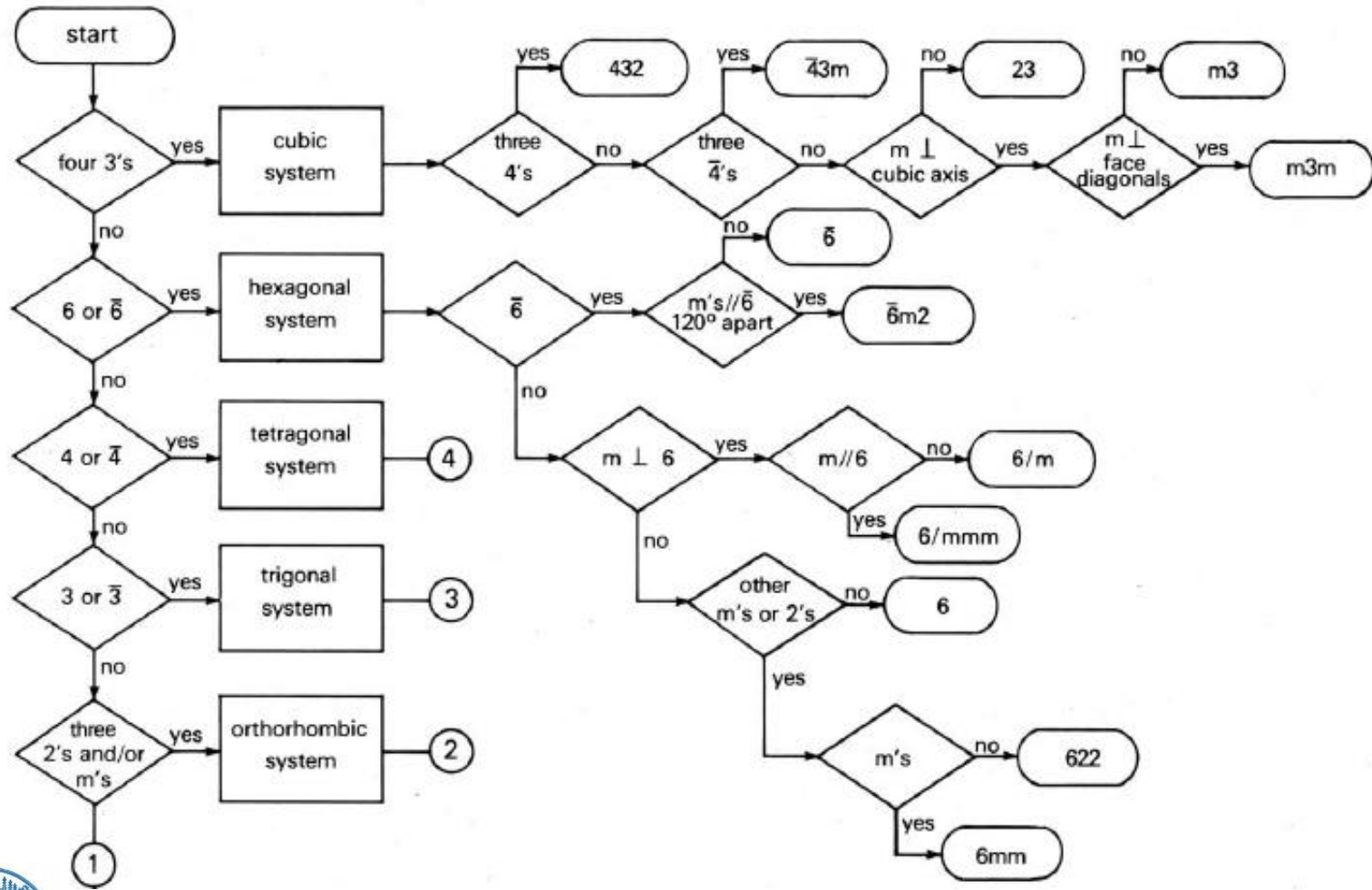


1 Punktgruppen

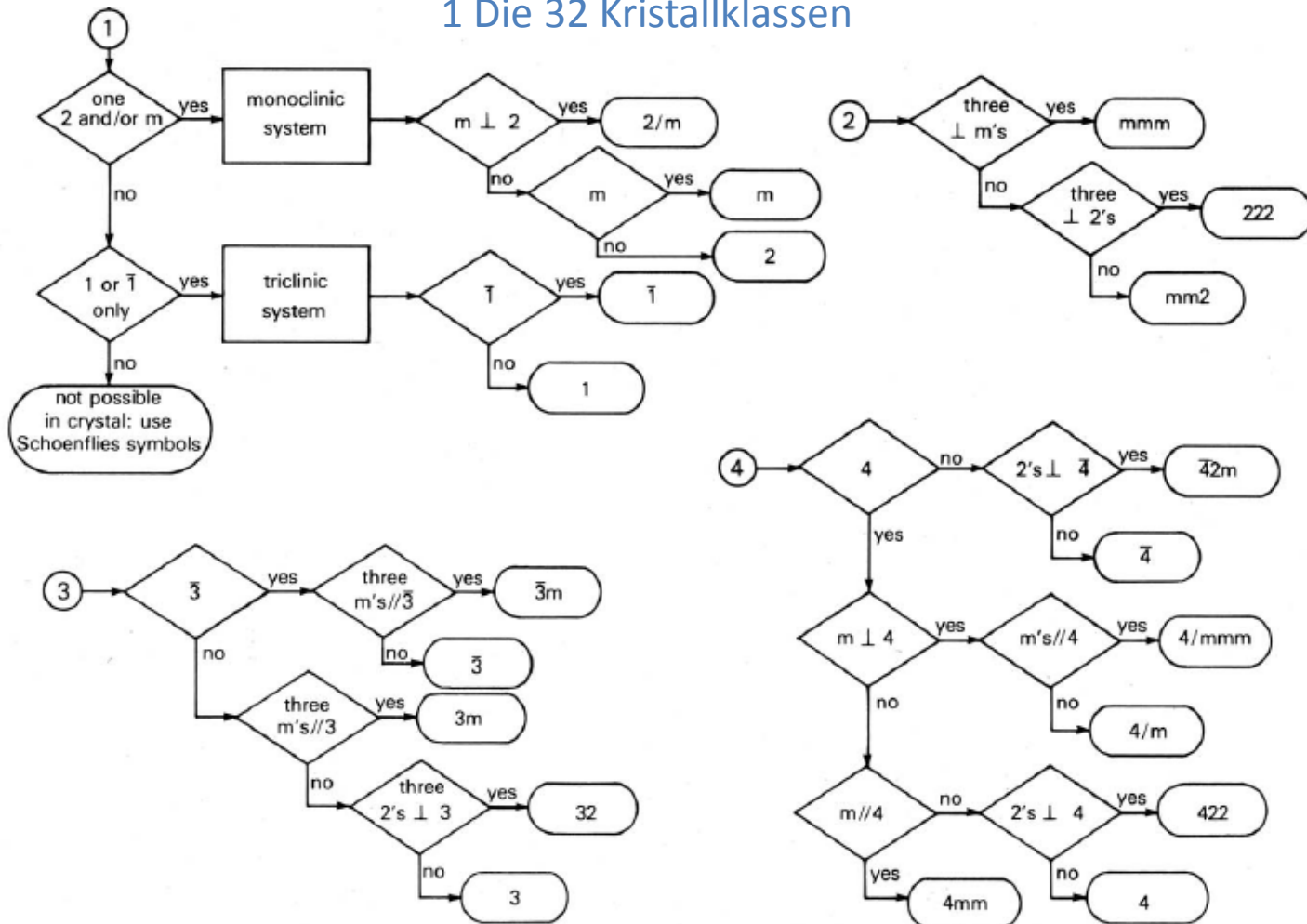
Flussdiagramm zur Bestimmung
der Punktgruppe eines Moleküls:



1 Die 32 Kristallklassen



1 Die 32 Kristallklassen



Hermann-Mauguin symmetry notation flow chart. (// reads "parallel to.")



1 Punktgruppen

Übersicht der 32 Punktgruppen (Kristallklassen) nach SCHOENFLIESS und HERRMANN-MAUGUIN Schreibweise:

C_i	-1								
C_s	m								
C_1	1	C_2	2	C_3	3	C_4	4	C_6	6
		C_{2v}	$2mm$	C_{3v}	$3m$	C_{4v}	$4mm$	C_{6v}	$6mm$
		C_{2h}	$2/m$	C_{3h}	-6	C_{4h}	$4/m$	C_{6h}	$6/m$
		D_2	222	D_3	32	D_4	422	D_6	622
		D_{2h}	mmm	D_{3h}	-62m	D_{4h}	$4/mmm$	D_{6h}	$6/mmm$
		D_{2d}	-42m	D_{3d}	-3m	S_4	-4	S_6	-3
T	23	T_d	-43m	T_h	$m3$				
O	432	O_h	$m3m$						



2 Benennung der Punktgruppen/Kristallklassen nach Hermann-Mauguin

Die Symmetrieelemente sind auf bestimmte Richtungen eines Koordinatensystems bezogen. Die Angabe der Symmetrie kann entweder als Langsymbol (Angabe aller Symmetrieelemente) oder als Kurzsymbol (Symmetrieachsen, die sich aus bereits genannten Symmetrieelementen ergeben, bleiben ungenannt) erfolgen.

Bezeichnungen der Symmetrieelemente:

n	(n = 1, 2, 3, 4, 6) die Richtung enthält eine n-zählige Drehachse
-n	die Richtung enthält eine n-zählige Drehinversionsachse
m	senkrecht zur Richtung verläuft eine Spiegelebene
n/m	die Richtung enthält eine n-zählige Drehachse mit senkrechter Spiegelebene

Bezeichnungsrichtungen:

a) Nicht-kubische Punktgruppen: eine Achse höchster Zähligkeit

Bezeichnungsrichtungen: **z, x, d**

z: Achse höchster Zähligkeit ("Hauptachse")

x: $\perp$ **z** (das Symmetrieelement (2-zählige Achse bzw. Spiegelebene senkrecht) kommt noch in weiteren Richtungen vor, weil es durch die höherzählige Achse vervielfacht wird)

d: zwischen **x** und der nächsten zu ihr symmetrieäquivalenten Richtung

b) kubische Punktgruppen: vier 3-zählige Achsen (Raumdiagonalen eines Würfels ($x + y + z, \dots$))

Bezeichnungsrichtungen: **z, x + y + z, x + y**



2 Die 32 kristallographischen und nichtkristallographischen Punktgruppen

C_n

Die reinen Drehgruppen C_n weisen nur n-zählige Drehachsen als einziges Symmetrieelement auf. Bei Molekülen sind diese sogenannten zyklische Gruppen (daher das C) selten. Die Ordnung entspricht der Zähligkeit n der Drehachse. Die Hauptachse ist polar, die Objekte sind chiral, weil Symmetrieelemente 2. Art fehlen. Die Hermann-Mauguin-Bezeichnung ist n ($n = 1, 2, 3, 4, 6$), es gibt nur eine Richtung (Hauptachse) in der die Drehachse liegt.

S	HM	Beispiel
C_1	1	CHFCIBr
C_2	2	H ₂ O ₂
C_3	3	HC(Ph) ₃
C_4	4	12-crown-4
C_5	-	15-crown-5
C_6	6	18-crown-6

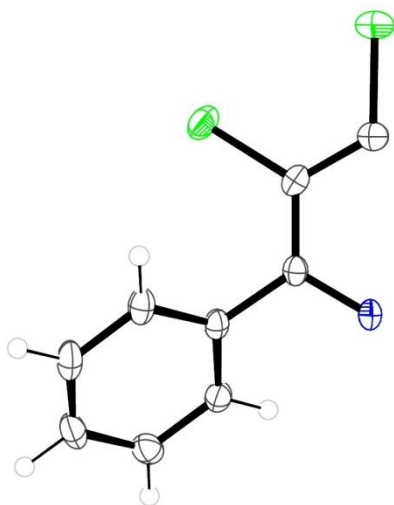


2 Die 32 kristallographischen und nichtkristallographischen Punktgruppen

C_2 – Ein Beispiel

2,6-Diphenyl-3,4,5-trichlorpyridin kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe **C2**. Die **2** Achse schneidet den Ring entlang N-C4.

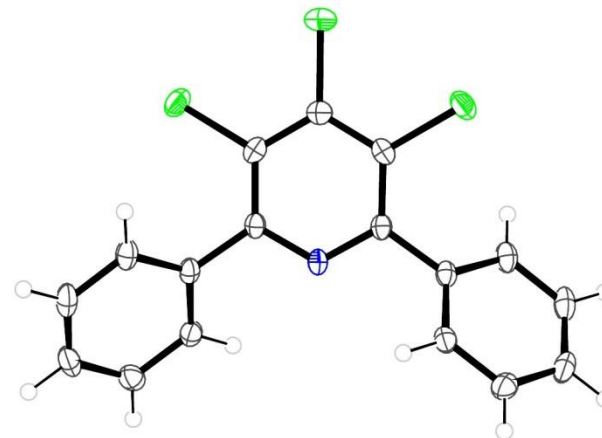
Asymmetrische Einheit:



Ganzes Molekül (Blick entlang 2)



Seitenansicht

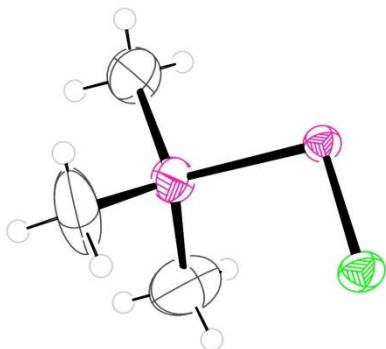


2 Die 32 kristallographischen und nichtkristallographischen Punktgruppen

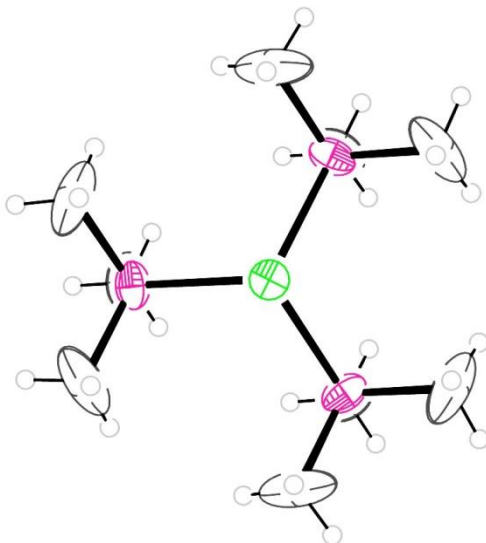
C_3 – Ein Beispiel

Tris(trimethylsilyl)chlorosilan kristallisiert in der kubischen Raumgruppe **Pa-3**. Die **3** Achse liegt entlang der Si-Cl-Bindung.

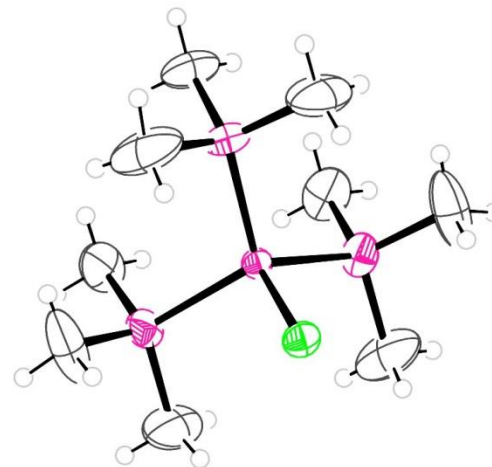
Asymmetrische Einheit:



Ganzes Molekül (Blick entlang 3)



Seitenansicht



2 Die 32 kristallographischen und nichtkristallographischen Punktgruppen

C_s

Objekte mit der Punktgruppe C_s haben eine Spiegelebene (**m**) als einziges Symmetrieelement. Die Objekte sind nicht chiral, die Ordnung der Gruppe ist 2. Sowohl bei Molekülen als auch bei Kristallen ist die Punktgruppe C_s recht häufig. Die Hermann-Mauguin-Bezeichnung ist **m**, entsprechend **-2** (2-quer d.h. eine zweizählige Drehinversionsachse).

S	HM	Beispiel
C_s	m	SOCl_2

C_i

Die Punktgruppe C_i hat die Inversion (**i**) ist einziges Symmetrieelement und einzige Symmetrieeoperation. Wie Objekte mit Punktgruppe C_s sind auch die mit C_i nicht chiral. Die Hermann-Mauguin-Bezeichnung ist **-1** (eins-quer).

S	HM	Beispiel
C_i	-1	<i>meso</i> -Weinsäure

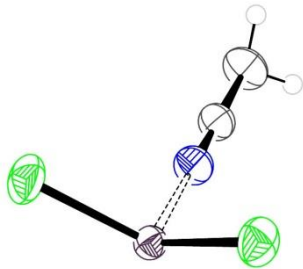


2 Die 32 kristallographischen und nichtkristallographischen Punktgruppen

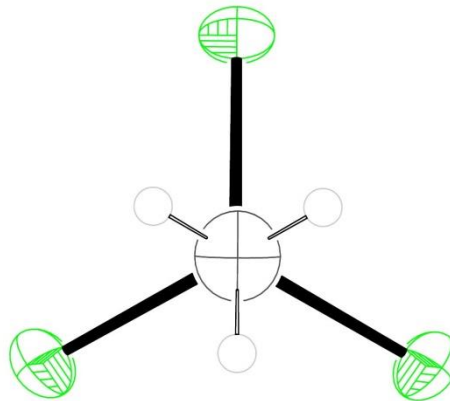
C_s – Ein Beispiel

Galliumtrichlorid-Acetonitril-Addukt kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe **Pnma**. Die Spiegelebene **m** liegt entlang $\text{CH}_3\text{-C-N-Ga}$.

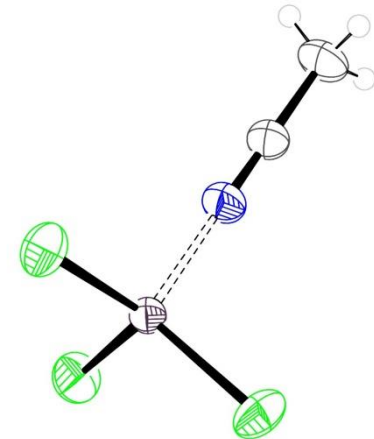
Asymmetrische Einheit:



Ganzes Molekül (Blick entlang m)



Seitenansicht

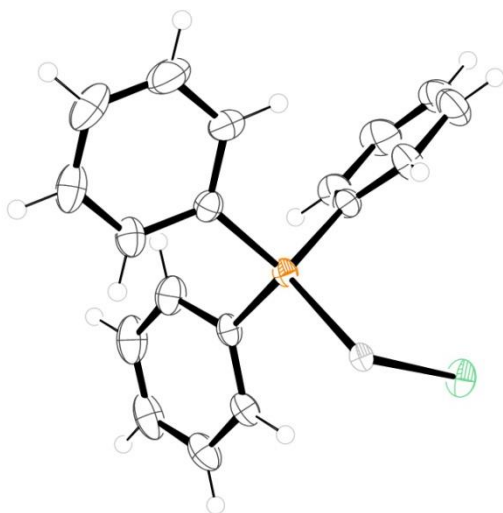


2 Die 32 kristallographischen und nichtkristallographischen Punktgruppen

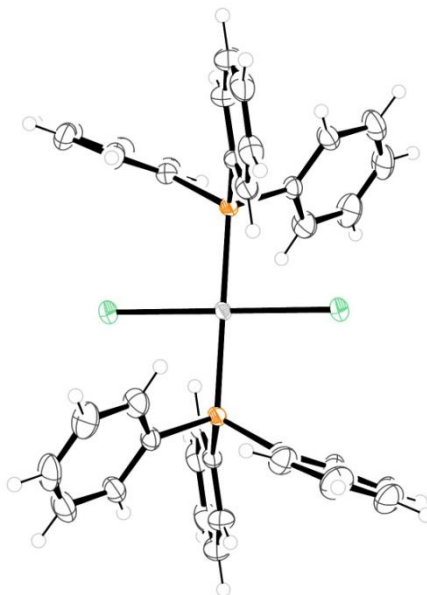
C_i – Ein Beispiel

Palladiumdiiodid-bis-Triphenylphosphan-Addukt kristallisiert in der triklinen Raumgruppe **P-1**. Das Inversionszentrum **-1** fällt auf das Pd-Atom.

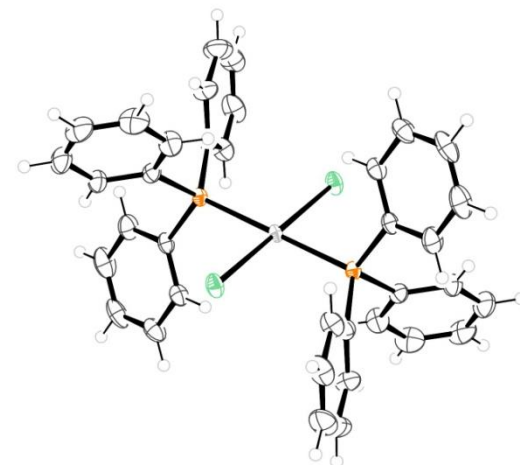
Asymmetrische Einheit:



Ganzes Molekül



Seitenansicht

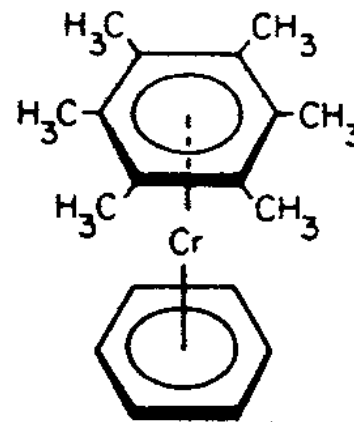


2 Die 32 kristallographischen und nichtkristallographischen Punktgruppen

C_{nv}

Objekte mit Punktgruppen C_{nv} haben neben der n -zähligen Drehachse noch n vertikalen Spiegelebenen. Moleküle und Kristalle mit diesen Punktgruppen sind sehr weit verbreitet, wichtig z.B. das Wassermolekül mit C_{2v} - oder Ammoniak mit C_{3v} -Symmetrie. Die Punktgruppen C_{5v} und $C_{\infty v}$ (d.h. linear ohne vertikale Spiegelebene) sowie die mit allen anderen Drehachsen sind nichtkristallographisch, d.h. nicht mit der Translationssymmetrie vereinbar. Für gerade n ist die Hermann-Mauguin-Bezeichnung **mmm**, für ungerade n ($n=3$) nur **nm**, da z.B. für $n=3$ keine Spiegelebene senkrecht zur Diagonalen (3.Richtung) liegt.

S	HM	Beispiel
C_{2v}	2mm	H_2O , C_6H_5Br
C_{3v}	3m	NH_3 , $CHCl_3$
C_{4v}	4mm	$XeOF_4$
C_{5v}	-	InCp
C_{6v}	6mm	Benzol-hexamethylbenzol-chrom(0)



2 Die 32 kristallographischen und nichtkristallographischen Punktgruppen

C_{nh}

Die Gruppen C_{nh} haben neben der n-zähligen Drehachse noch zusätzlich eine **horizontale** Spiegelebene. Durch diese Spiegelebene kommen alle Punkte sowohl über- als auch unter der Papierebene zu liegen. Wegen der Spiegelebene sind Objekte mit diesen Punktgruppen zentrosymmetrisch. Bei Molekülen sind diese Gruppen, wie die untenstehenden Beispiele zeigen, recht selten. Die zugehörige Hermann-Mauguin-Bezeichnung ist **n/m**, wobei allerdings für **3/m** meist **-6** genannt wird.

S	HM	Beispiel
C_{2h}	2/m	$(COCl)_2$
C_{3h}	3/m = -6	H_3BO_3
C_{4h}	4/m	-
C_{6h}	6/m	Hexa-2-propenyl-benzol

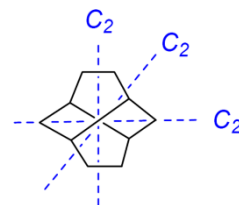


2 Die 32 kristallographischen und nichtkristallographischen Punktgruppen

D_n

Die Diedergruppen D_n weisen außer der n -zähligen Drehachse weitere 2-zählige Drehachsen auf, die senkrecht zu dieser Hauptachse liegen. Diese 2-zähligen Achsen kommen wegen der Hauptdrehachse n -mal vor. Auf den Diagonalen (**d**, 3. Bezeichnungsrichtung für das Hermann-Mauguin-Symbol) entstehen noch weitere 2-zählige Achsen. Objekte mit D_2 -Gruppen haben kein Inversionszentrum und keine Spiegelebene, d.h. sie sind chiral. Ein sehr wichtiges Beispiel aus dem Bereich der Kristallpolyeder ist der Quarz (PG D_3), von dem zwei 'Enantiomere' gefunden werden können. Bei Molekülen sind Beispiele mit D_n -Gruppen nicht sehr häufig. Ein Beispiel für D_2 ist Twistan. Das für die anorganische Chemie sehr wichtige Beispiel sind trischelat-Komplexe, die zur Punktgruppe D_3 gehören. Die Hermann-Mauguin-Bezeichnungen sind **n2** (für ungerade **n**) bzw. **n22** für gerade **n**.

S	HM	Beispiel
D_2	222	Twistan
D_3	32	-
D_4	422	-
D_6	622	Hexaphenylbenzol

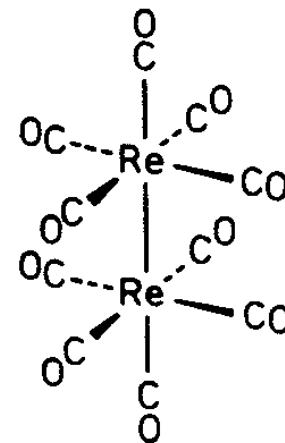


2 Die 32 kristallographischen und nichtkristallographischen Punktgruppen

D_{nh}

Bei den Punktgruppen D_{nh} kommt zusätzlich zu D_n noch eine **horizontale** Spiegelebene hinzu. Durch diese Symmetrien entstehen auch vertikale Spiegelebenen, wie sie z.B. bei den Gruppen C_{nv} vorliegen. Die Hermann-Mauguin-Bezeichnung für ungerade n ist **$n\ 2/m$** , für gerade n lautet sie **$n/m\ 2/m\ 2/m$** oder kurz **n/mmm** .

S	HM	Beispiel
D_{2h}	mmm	Ethen
D_{3h}	$-62m$	BF_3
D_{4h}	$4/mmm$	$Re_2(CO)_{10}$
D_{5h}	-	ReF_7
D_{6h}	$6/mmm$	Benzol
$D_{\infty h}$	-	CO_2

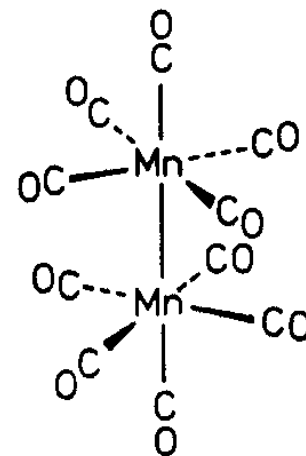


2 Die 32 kristallographischen und nichtkristallographischen Punktgruppen

D_{nd}

Objekte mit den Punktgruppen D_{nd} haben neben der n -zählige Drehachse noch n horizontale 2-zählige Achsen winkelhalbierend (**d**iagonal). Dadurch entstehen auch $2n$ -zählige Drehspiegelachsen, und n vertikalen Spiegelebenen. Die Hermann-Mauguin-Bezeichnungen s.u.

S	HM	Beispiel
D_{2d}	-42m	B_2Cl_4
D_{3d}	$-3m = -32/m$	Ethan
D_{4d}	-	S_8 , $Mn_2(CO)_{10}$
D_{5d}	-	Ferrocen

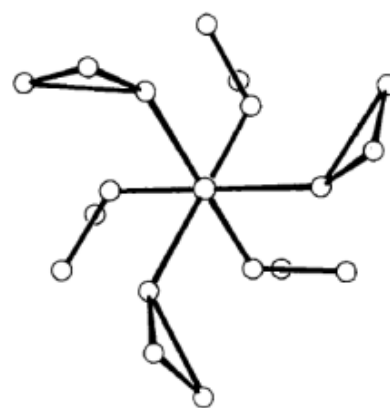
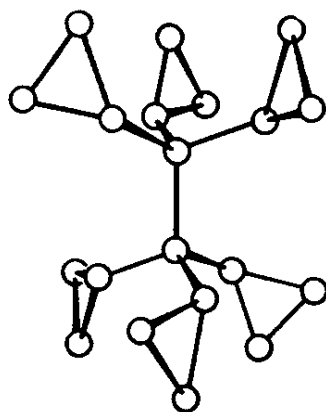
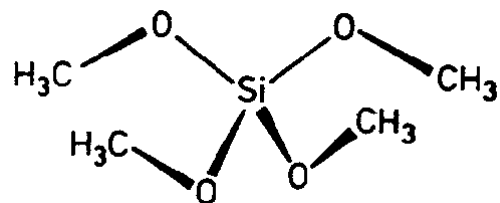


2 Die 32 kristallographischen und nichtkristallographischen Punktgruppen

S_n

Gruppen mit Drehspiegelachsen (Schönflies) bzw. Drehinversionsachsen (Hermann-Mauguin) alleine werden mit S_n bzw. $-n$ bezeichnet. Es liegt nur eine n-zählige Drehspiegel- bzw. Drehinversionsachse vor:

S	HM	Beispiel
S_4	-4	Si(OMe)_4
S_6	-3	Hexacyclopropylethan, $\text{P(N}_3)_6^-$

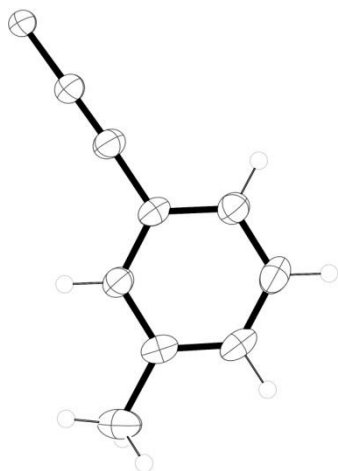


2 Die 32 kristallographischen und nichtkristallographischen Punktgruppen

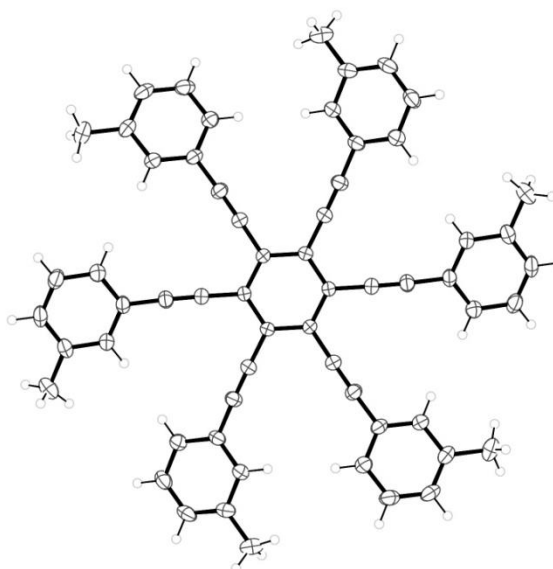
S_6 – Ein Beispiel

Hexakis(3-methylphenyl)ethynyl)benzol kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe **R-3**. Die S_6 bzw. **-3** Achse liegt im Zentrum des Benzol-Ringes.

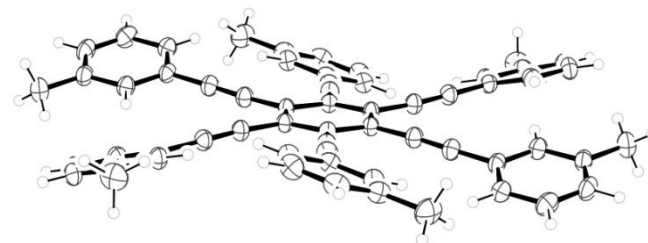
Asymmetrische Einheit:



Ganzes Molekül (Blick entlang -3)



Seitenansicht

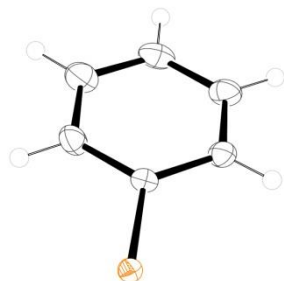


2 Die 32 kristallographischen und nichtkristallographischen Punktgruppen

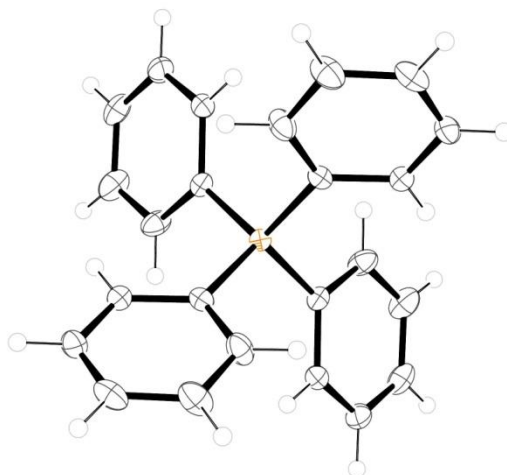
S_4 – Ein Beispiel

Tetraphenylphosphonium Iodid kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe **I-4**. Die S_4 bzw. **-4** Achse schneidet das P-Atom:

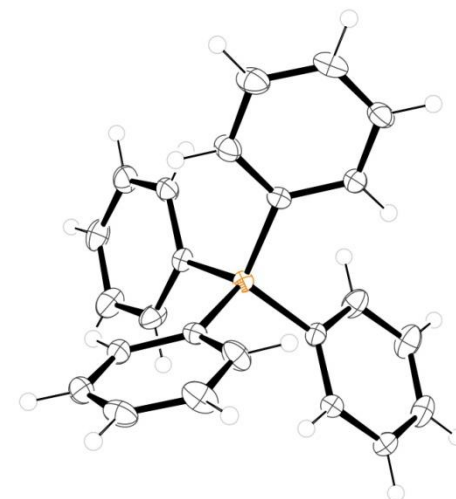
Asymmetrische Einheit:



Ganzes Molekül (Blick entlang -4)



Seitenansicht



2 Die 32 kristallographischen und nichtkristallographischen Punktgruppen

Tetraeder- und Oktaeder-Punktgruppen

Die Tetraeder- und Oktaedergruppen haben gemeinsam: vier 3-zählige Achsen, die untereinander Winkel von 109.47° einschließen, d.h. die beispielsweise die Raumdiagonalen eines Würfels ($x+y+z$, $x-y+z$, $-x+y+z$, $x+y-z$) bilden. In Richtung $x=y=z$ liegen Achsen 4, -4 oder 2, senkrecht dazu können Spiegelebenen vorhanden sein.

Für die Benennung gilt (H.M.):

1. Richtung: x,y,z (also die Würfelkanten)
2. Richtung: die vier Raumdiagonalen (also immer 3 an 2. Position des Symbols!)
3. Richtung: $x+y$, ... usw. (alle Flächendiagonalen des Würfels)

Die einzelnen kubischen Punktgruppen:

T Objekte mit der Punktgruppe $T = 23$ haben die minimale Tetraedersymmetrie: vier dreizählige Achsen, zusätzlich 2-zählige Achsen in x , y und z . Es handelt sich damit um chirale Objekte, die Gruppenordnung ist 12.

S **HM** **Beispiel**

T 23 $\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$

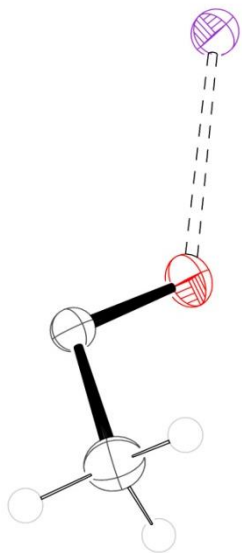


2 Die 32 kristallographischen und nichtkristallographischen Punktgruppen

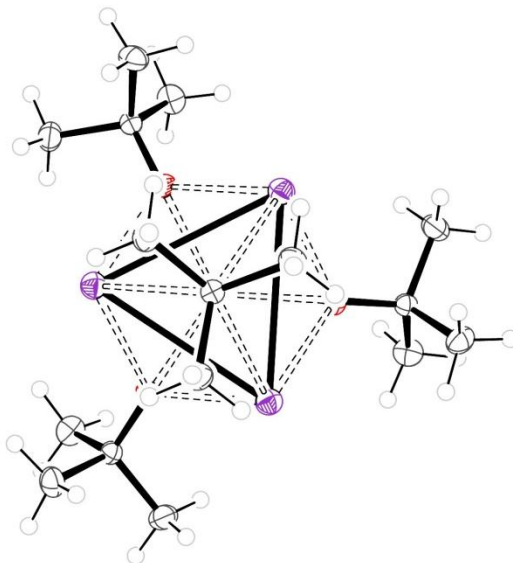
T – Ein Beispiel

Kalium-*tert.*-Butanolat kristallisiert in der kubischen Raumgruppe **F-43c**. Die **3** bzw. **2** Achsen schneiden das Zentrum des Kalium-Tetraeders.

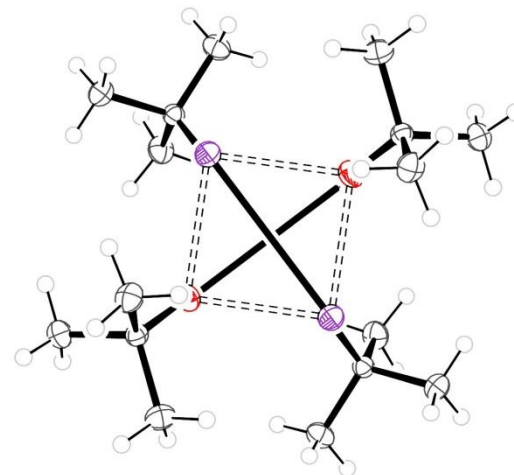
Asymmetrische Einheit:



Ganzes Molekül (Blick entlang 3)



Ganzes Molekül (Blick entlang 2)

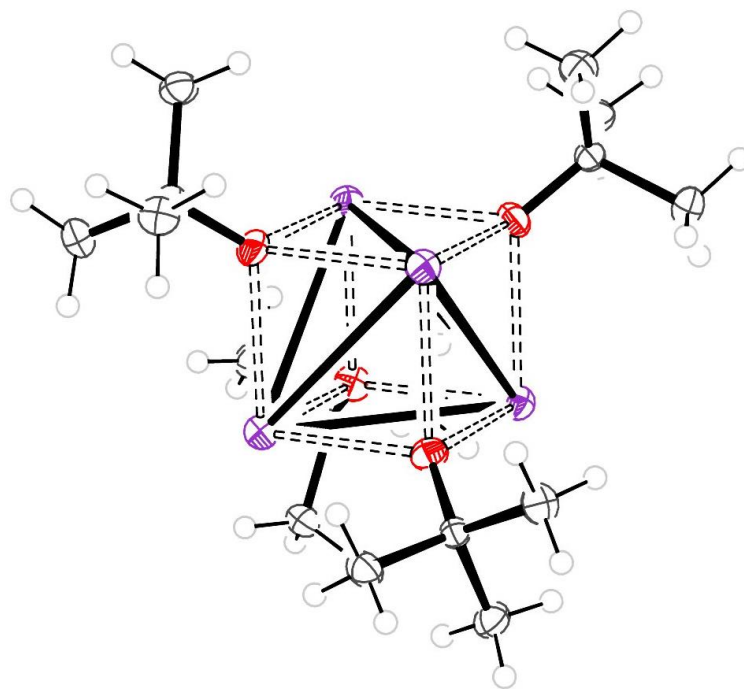


2 Die 32 kristallographischen und nichtkristallographischen Punktgruppen

T – Ein Beispiel

Kalium-*tert.*-Butanolat kristallisiert in der kubischen Raumgruppe **F-43c**. Die **3** bzw. **2** Achsen schneiden das Zentrum des Kalium-Tetraeders.

Seitenansicht

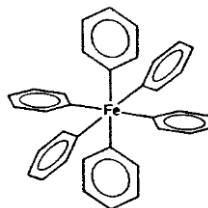


2 Die 32 kristallographischen und nichtkristallographischen Punktgruppen

T_h Zusätzlich zu den für **T** genannten Symmetrieelementen kommen Spiegelebenen senkrecht zu den 2-zähligen Achsen hinzu. Durch diese Kombination von Symmetrieelementen sind die dreizähligen Achsen zugleich auch Drehinversionsachsen (-3). Damit ergibt sich für die Benennung nach Hermann-Mauguin **m -3** als Kurz- und **2/m -3** als Langsymbol. Die Gruppenordnung ist 24. Die Punktgruppe ist auch als Oktaeder anzusehen, dem die vierzähligen Achsen fehlen.

S **HM** **Beispiel**

T_h $2/m-3 = m-3$ $Fe(C_6H_5)_6$



T_d bedeutet volle Tetraedersymmetrie. Gruppenordnung ist 24. Zusätzlich zu **T** liegen diagonale Spiegelebenen vor, d.h. das Hermann-Mauguin-Symbol ist $-4 3 m$.

S **HM** **Beispiel**

T_d $-43m$ Methan, P_4



2 Die 32 kristallographischen und nichtkristallographischen Punktgruppen

O Die Oktaedergruppen unterscheiden sich von den Tetraedergruppen durch die 2-zähligen Achsen auf den Diagonalen. O ist eine Punktgruppe ohne alle Spiegelebenen, d.h. 4 dreizählige, 6 vierzählige und 12 zweizählige Achsen. Die Gruppenordnung ist 24. Die Objekte sind chiral, die Kristalle aber ohne piezoelektrische Eigenschaften.

S **HM** **Beispiel**

O 432 -

O_h beschreibt Oktaeder bzw. Würfelsymmetrie (Oktaeder und Würfel gehören damit zur selben Punktgruppe. Sie sind zueinander dual, wenn Flächen durch Ecken ersetzt werden sind die beiden Polyeder ineinander überführbar. Die Gruppenordnung ist 48 (d.h. ein Punkt allgemeiner Lage kommt 48 mal vor, daher fehlen diese Punkte auf den folgenden Zeichnungen).

S **HM** **Beispiel**

O_h 4/m -3 2/m = m -3 m = m3m SF₆



2 Die 32 kristallographischen und nichtkristallographischen Punktgruppen

O Die Oktaedergruppen unterscheiden sich von den Tetraedergruppen durch die 2-zähligen Achsen auf den Diagonalen. O ist eine Punktgruppe ohne alle Spiegelebenen, d.h. 4 dreizählige, 6 vierzählige und 12 zweizählige Achsen. Die Gruppenordnung ist 24. Die Objekte sind chiral, die Kristalle aber ohne piezoelektrische Eigenschaften.

S **HM** **Beispiel**

O 432 -

O_h beschreibt Oktaeder bzw. Würfelsymmetrie (Oktaeder und Würfel gehören damit zur selben Punktgruppe. Sie sind zueinander dual, wenn Flächen durch Ecken ersetzt werden sind die beiden Polyeder ineinander überführbar. Die Gruppenordnung ist 48 (d.h. ein Punkt allgemeiner Lage kommt 48 mal vor, daher fehlen diese Punkte auf den folgenden Zeichnungen).

S **HM** **Beispiel**

O_h 4/m -3 2/m = m -3 m = m3m SF₆



6.1 Symmetrieelemente und -operatoren

b) Translationssymmetrie

Verschiebungssymmetrie oder *Translationssymmetrie* bedeutet, dass ein Objekt nach einer Verschiebung ohne Drehung und ohne Spiegelung wieder identisch aussieht.

Translationen um Gittervektoren sind auch Symmetrieeoperatoren; Bei den hier vorgestellten Symmetrieeoperatoren werden *Translationen* mit *Drehungen* und *Spiegelungen* kombiniert. Solche Symmetrien können wegen ihrer Translationsteile *nicht von einzelnen Gegenständen* aufgewiesen werden.

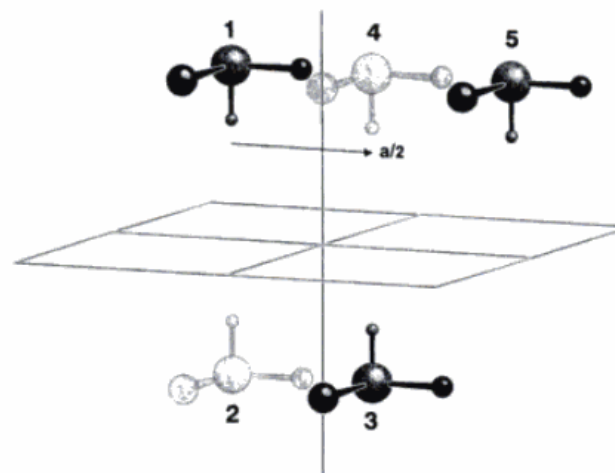
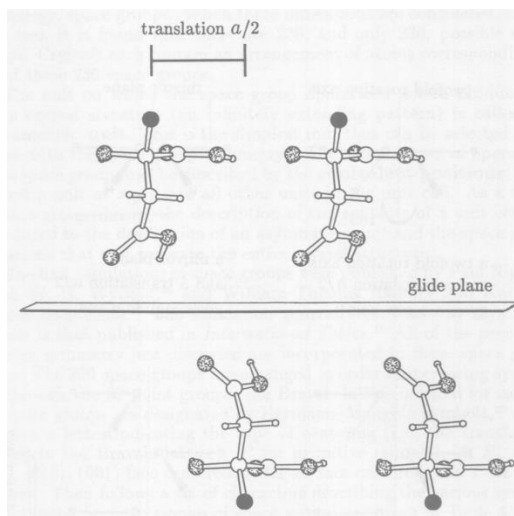
Betrachtet man eine lineare Kette von äquidistanten Punkten, so kann man alle Punkte um den Abstand der Punkte in eine Richtung, hier willkürlich nach rechts, verschieben. Nach der Verschiebung ist der linke Punkt an der Stelle wo vorher der mittlere war und dieser ist an der Stelle wo vorher der rechte Punkt war. Allerdings ist der rechte Punkt nun an einer Stelle wo vorher kein Punkt war, und an der ehemaligen Stelle des linken Punktes befindet sich nunmehr kein Punkt mehr.

Damit ist klar, dass Translationssymmetrie streng nur in einem unendlichen Objekt erfüllt sein kann. In Kristallen haben die Atome im Abstände von wenigen Å, also wenigen 10^{-10}m . In einem Kristall von einem cm Kantenlänge liegen somit etwa 10^8 Atome nebeneinander. Damit ist für alle abgeleiteten Eigenschaften dieses translationssymmetrische Gebilde unendlich groß.



6.1 Symmetrieelemente und -operatoren

- i) **Gleitspiegelebenen** (a, b, c, n, d) bestehen aus einer Spiegelung in einer bestimmten Ebene und einer anschließenden Translation um einen gegebenen Vektor in der Ebene. Z.B. *c-Gleitspiegelebene* $\perp b$; der entsprechende Operator besteht aus einer Spiegelung in der ac -Ebene ($\perp b$) und anschließender Translation um $c/2$ ($\perp b$); $x, y, z (m) \rightarrow x, -y, z (c/2) \rightarrow \underline{x}, \underline{-y}, \underline{z}$. Das Symbol " n " bedeutet (nach der Spiegelung) eine Translation um eine halbe Flächendiagonale (z.B. $\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}c$), " d " (selten) um ein Viertel der Raumdiagonalen. Alle Gleitspiegeloperationen (wie Spiegelungen) ändern die Chiralität.



3 Symmetrieelemente und -operatoren

In Kristallen kann nun diese Translation parallel einer der Basisrichtungen sein. Ist die Verschiebung parallel zur a-Achse nennt man die Gleitspiegelebene eine a-Gleitspiegelebene. Gleitspiegelebenen mit diesem Gleitbetrag können senkrecht zur b oder zur c-Achse stehen.

Entsprechend gibt es Gleitspiegelebenen senkrecht zur a-Achse mit den Gleitbeträgen parallel b oder c.

Typ	Gleitbetrag	Orientierung
a	$a/2$	senkrecht b oder c
b	$b/2$	senkrecht c oder a
c	$c/2$	senkrecht a oder b
c	$c/2$	senkrecht a+b
n	$a/2 + b/2$	senkrecht c
n	$a/2 + c/2$	senkrecht b
n	$b/2 + c/2$	senkrecht a

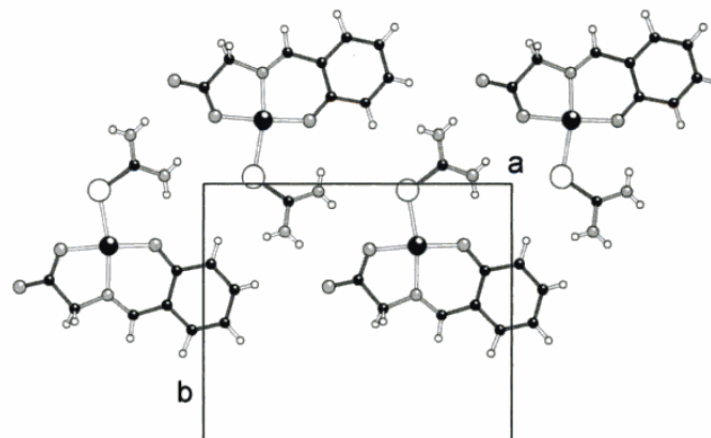
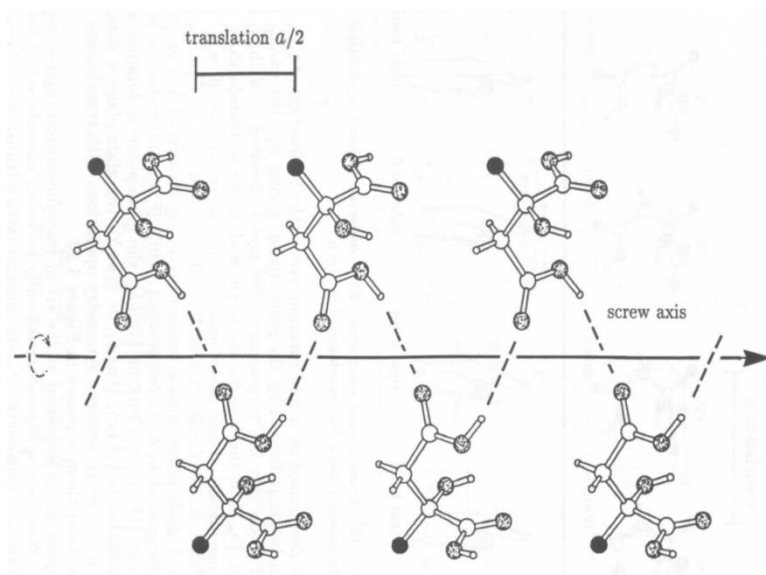
Eine weitere Besonderheit sind Gleitspiegelebenen, deren Gleitbetrag parallel der Diagonalen verlaufen, also parallel a+b oder a+c oder b+c. Diese Gleitspiegelebenen nennt man n Gleitspiegelebenen.

Ein letzter Typ von Gleitspiegelebenen sind sogenannte Diamantgleitspiegelebenen, d, welche nur in Flächenzentrierten Gittern auftreten. Bei diesen beträgt der Gleitbetrag $1/4a + 1/4b$ bzw. $1/4a + 1/4c$ oder $1/4b + 1/4c$.



3 Symmetrieelemente und -operatoren

- ii) **Schraubenachsen:** $2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$ (allg. n_m). Diese bestehen aus einer Drehung von $360/n^\circ$ um eine Achse (gegen Uhrzeigersinn, wenn man in Richtung des Ursprungs schaut) und einer anschließenden Translation um (m/n) entlang der Achse, z.B. $2_1 \parallel b: \underline{x, y, z} (2) \rightarrow -x, y, -z (b/2) \rightarrow \underline{-x, \frac{1}{2}+y, -z}$.



3 Symmetrieelemente und -operatoren

Analog zu der *Koppelung* einer *Spiegelung* mit einer *Translation* (= *Gleitspiegelebene*) gibt es ebenfalls die *Koppelung einer Translation mit einer Drehung*, bei der sogenannte *Schraubenachsen* resultieren.

Ein Atom wird um den Drehwinkel der Achse gedreht und gleichzeitig parallel der Achse verschoben. Bei einer 2-zähligen Achse wird das Atom bei Drehung um 180° um t' parallel der Achse verschoben. nach erneuter Drehung um 180° ist das nächste Atom erneut um t' verschoben. Ab hier wiederholt sich die Sequenz und als Periodizität parallel der Achse ergibt sich $2t'$. Bezeichnet man nun diese normale Translation als t , so ist die Verschiebung, die bei einmaliger Anwendung der Schraubenachse resultiert $1/2$.

Man bezeichnet diese Schraubenachse als 2_1 . Bei der dreizähligen Achse gibt es Verschiebungsbeträge $1/3$ und $2/3$ und die resultierenden Schraubenachsen werden als 3_1 bzw. 3_2 bezeichnet.

Die Schraubenachsen (3_1 und 3_2), (4_1 und 4_3), (6_1 und 6_5) und (6_2 und 6_4) bilden jeweils zueinander spiegelbildliche Paare.



3 2-Dimensionale Punktgruppen

Definition einer Punktgruppe:

Als eine Punktgruppe bezeichnet man die Gesamtheit aller Symmetrien die ein endliches Objekt aufweist.

Im 2-dimensionalen gibt es folgende **11 Punktgruppen** (keine translationshaltigen Symmetrieelemente!):

System	Basisvektoren	Winkel γ	Punktgruppe
quadratisch	$a = b$	90°	$4mm$ 4
rechtwinkelig	$a \neq b$	90°	$2mm$ m
hexagonal	$a = b$	120°	$6mm$ 6 $3m1$ $31m$ 3
schiefwinkelig	$a \neq b$	$\neq 90^\circ$	2 1



3 Blickrichtungen

Um die Symmetrie eines Gitters (und auch eines Kristalls) kurz beschreiben zu können listet man in der Kristallographie die Symmetrieelemente mit ihrem Namen und in einer festgelegten Reihenfolge der Blickrichtungen auf. Die Blickrichtung ist dabei die **Drehachse** oder die **Senkrechte zu einer Spiegelebene**. Die Namen der Symmetrieelemente werden in Kurzform hintereinandergeschrieben. Dabei ergeben sich bis zu drei aufeinanderfolgende Symmetrieelemente gemäß folgender Konvention:

Gitter	1. Blickrichtung	2. Blickrichtung	3. Blickrichtung
quadratisch	Senkrechte zur Ebene	parallel a bzw. b	parallel a+b bzw. a-b
rechtwinkelig	Senkrechte zur Ebene	parallel a	parallel b
schiefwinkelig	Senkrechte zur Ebene		
hexagonal	Senkrechte zur Ebene	parallel a bzw. b	in der Ebene senkrecht zu a bzw. b = 2a+b bzw. a+2b

In Kurzform kann man damit die Symmetrie dieser Gitter beschreiben als:

Gitter	Symmetriesymbol	abgekürztes Symbol
quadratisch	4mm	4mm
rechtwinkelig	2mm	2mm
schiefwinkelig	211	2
hexagonal	6mm	6mm

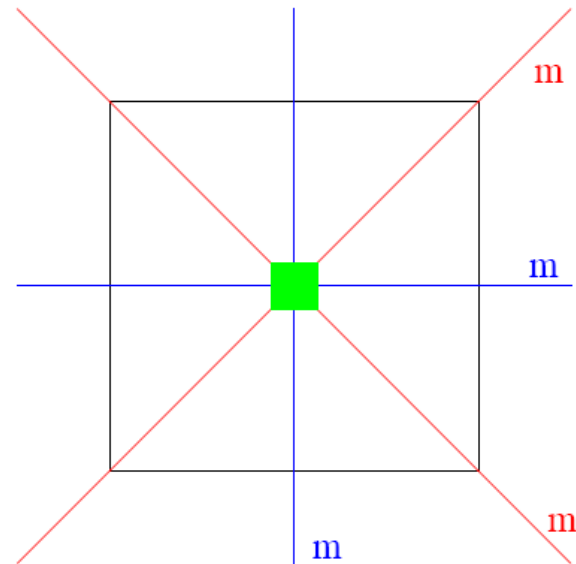


3 Symmetrie des Quadrats

Ein einzelnes Quadrat besitzt die Symmetrien:

- 4 senkrecht zur Ebene
- m senkrecht zur a-Richtung, bzw. b-Richtung
- m senkrecht zur (a+b)-Richtung, bzw. (a-b)-Richtung

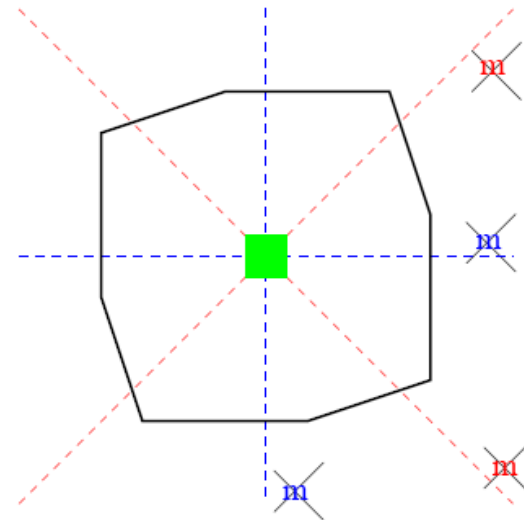
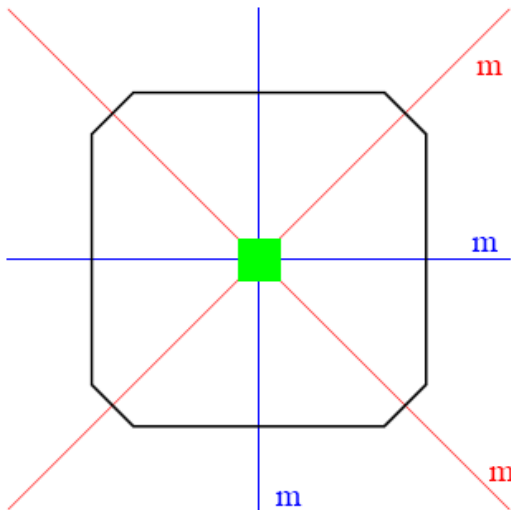
Seine Symmetrie wird damit als $4mm$ bezeichnet.



3 Symmetrie des Quadrats

Schneidet man nun von dem Viereck zusätzlich die Ecken unter einem Winkel von 45° ab, so erhält man die Figur in der Abbildung links. Auch diese Form besitzt noch die Symmetrie $4mm$.

Werden die Ecken dagegen wie in der Abbildung rechts abgeschnitten, zeigt die Figur zwar weiterhin die Symmetrie 4 senkrecht zur Zeichenebene, aber keine Spiegelebenen mehr. Diese Punktgruppe bezeichnet man entsprechend als 4 .

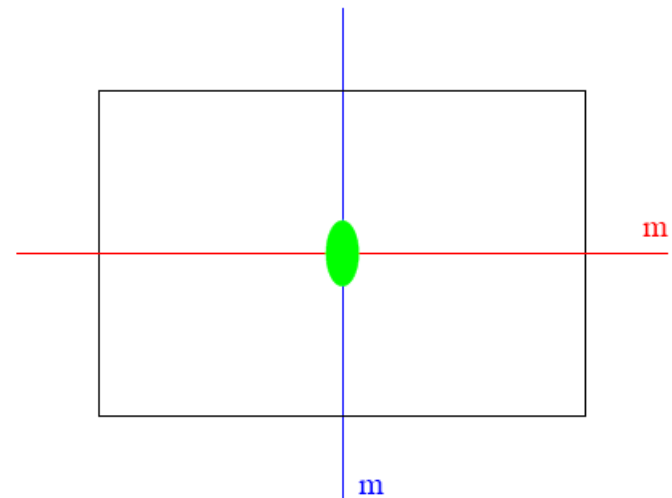


3 Symmetrie des Rechtecks

Ein gleichseitiges Rechteck besitzt die Symmetrien:

2	senkrecht zur Ebene
m	senkrecht zur a-Richtung
m	senkrecht zur b-Richtung

und damit die Punktgruppe $2mm$.

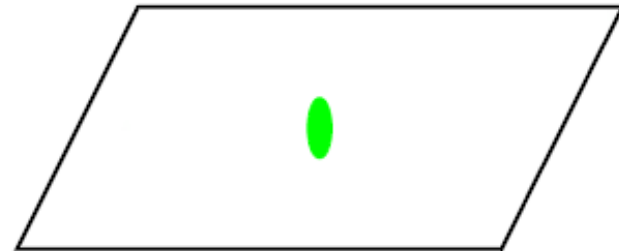


3 Symmetrie des Parallelogramms

Ein allgemeines Parallelogramm zeigt die Symmetrie:

2 senkrecht zur Ebene

und damit die Punktgruppe 2.

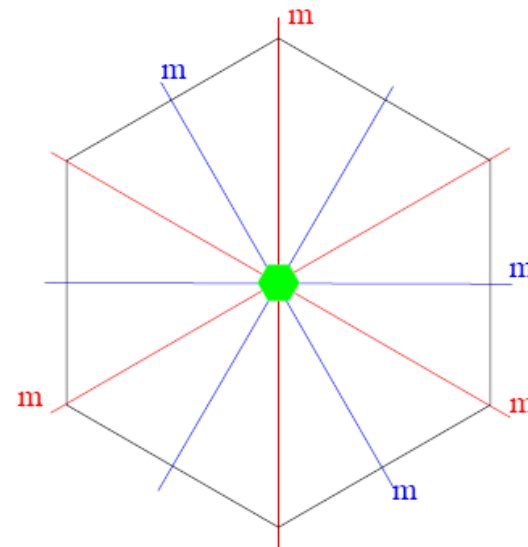


3 Symmetrie des Sechsecks

Ein gleichseitiges Sechseck besitzt die Symmetrien:

- 6 senkrecht zur Ebene
- m senkrecht zur a-Richtung, bzw. b-Richtung bzw. (a+b)-Richtung
- m senkrecht zur (2a+b)-Richtung, bzw. (a+2b)-Richtung bzw. (a-b)-Richtung

und damit die Punktgruppe $6mm$.



3 Symmetrie des Dreiecks

Für ein gleichseitiges Dreieck wird sinnvollerweise das gleiche Koordinatensystem verwendet wie für das Sechseck, also sind die Achsen gleich lang und bilden einen Winkel von 120° .

Das gleichseitige Dreieck zeigt die Symmetrien:

3 senkrecht zur Ebene
m senkrecht zur a-Richtung, bzw. b-Richtung bzw. (a+b)-Richtung

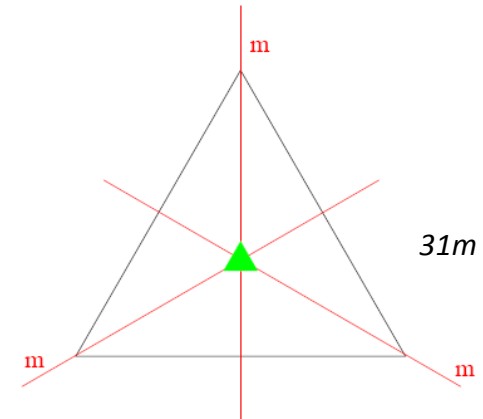
aber keine Symmetrie entlang der 3. Blickrichtung, der (2a+b)-Richtung, bzw. (a+2b)-Richtung bzw. (a-b)-Richtung.

Seine Symmetrie bezeichnet man als $3m1$.

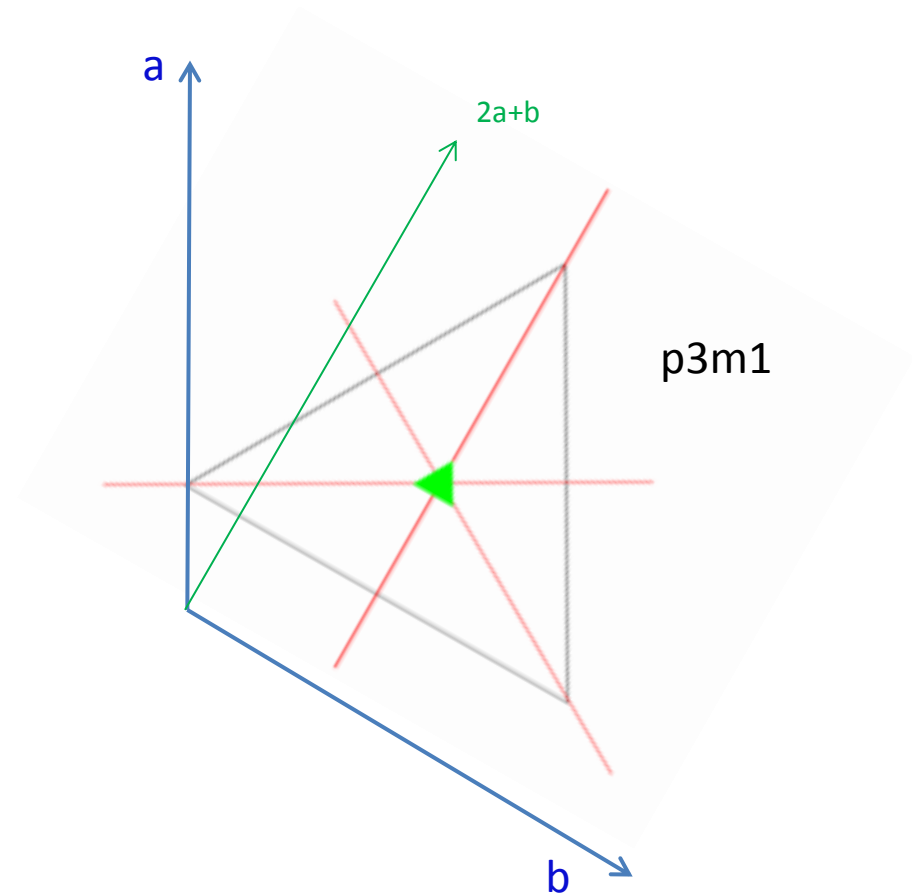
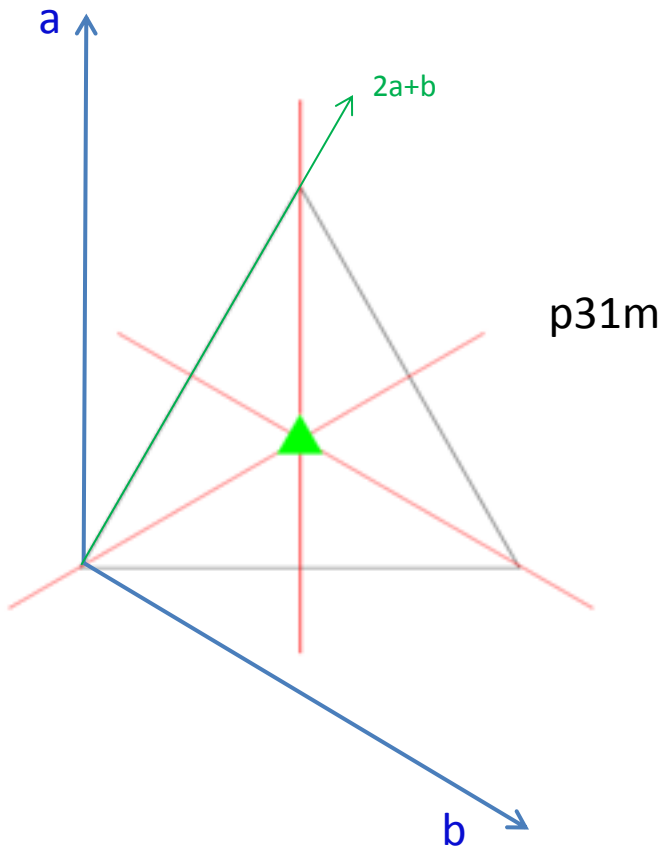
Die "1" entlang der 3. Blickrichtung ist notwendig, da es bei Kristallen auch um 30° gedrehte Dreiecke gibt. Diese haben dann konsequenterweise die Symmetrie:

3 senkrecht zur Ebene
1 entlang der a-Richtung, bzw. b-Richtung bzw. (a+b)-Richtung
m senkrecht zur (2a+b)-Richtung, bzw. (a+2b)-Richtung bzw. (a-b)-Richtung.

Und somit die Symmetrie $31m$.



3 Symmetrie des Dreiecks



Blickrichtung hexagonal : 1. Senkrechte zur Ebene, 2. parallel a bzw. b ,
3. in der Ebene senkrecht zu a bzw. b ($= 2a+b$ bzw. $a+2b$)



4 2-Dimensionale Gitter

Definition eines Gitters: Als ein Gitter bezeichnet man das abstrakte Muster, welches durch die translationsperiodische Wiederholung eines Punktes entsteht.

Erfolgt die Wiederholung nur entlang einer einzigen Richtung (einem einzigen Vektor) erhält man ein 1-dimensionales Gitter (a).

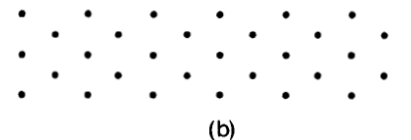
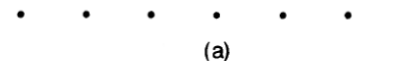
Erfolgt die Wiederholung entlang zwei verschiedener nicht paralleler Richtungen erhält man ein 2-dimensionales Gitter (b). Die beiden (Basis-)Vektoren, die das Gitter aufspannen werden in der Kristallographie als a und b bezeichnet, die jeweils die Länge u und v besitzen (diese sind nicht unbedingt orthogonal zueinander). Zwischen den Vektoren liegt der Winkel γ . Die relative Länge der zwei Richtungen sowie der Winkel zwischen den Richtungen sind dabei frei wählbar. Analog ergibt sich ein 3-dimensionales Gitter durch eine dritte Translation entlang einer zu den ersten beiden Richtungen nicht koplanaren Richtung.

Definition der Elementarzelle: Das von den beiden Vektoren a und b aufgespannte Parallelogramm bezeichnet man als *Elementarzelle*.

Durch Aneinanderlegen identischer Elementarzellen lässt sich die Ebene lückenlos füllen.

In 2 Dimensionen gibt es folgende Gitter (ohne Zentrierung):

quadratisch	$a = b$	$\gamma = 90^\circ$
rechtwinkelig	$a \neq b$	$\gamma = 90^\circ$
schiefwinkelig	$a \neq b$	$\gamma \neq 90^\circ$
hexagonal	$a = b$	$\gamma = 120^\circ$



4 2-Dimensionale Gitter

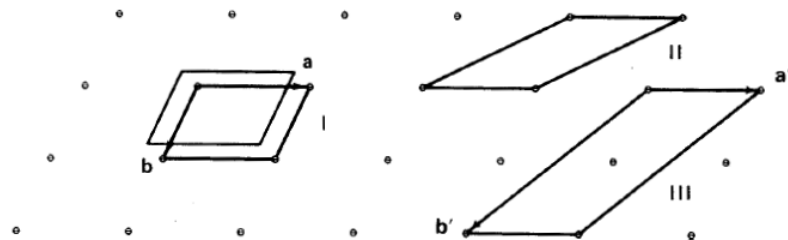
Der Vektor r vom Ursprung zu einem Gitterpunkt (in 3 Dimensionen) ist gegeben durch:

$$r = ua + vb + wc$$

wobei u, v, w ganze Zahlen sind. Die Achsenlängen a, b, c sind die Beträge der Basisvektoren (also $|a|, |b|, |c|$). Der Winkel zwischen b und c ist α ; der zwischen a und c ist β ; und der zwischen a und b ist γ . Die Achsenlängen und Winkel nennen sich Gitterkonstanten. Typische Achsenlängen betragen etwa 4 - 40 Å. (Die Zelldimensionen - zusammen mit der Kristallorientierung - bestimmen die Positionen der Beugungsmaxima).

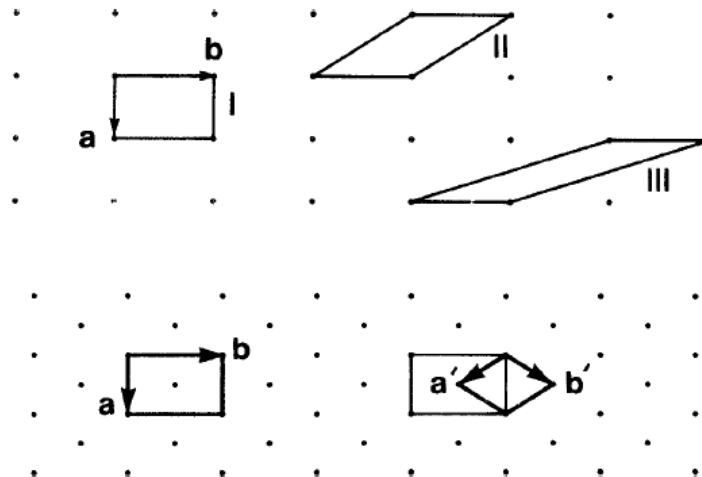
Hier soll betont werden: der Inhalt der Zelle ist bei diesen Überlegungen vollkommen irrelevant, er soll sich nur wiederholen. (Mathematisch gesehen: ein Gitter besteht lediglich aus den Gitterpunkten). Insbesondere werden (vorerst!) keine Gedanken über etwaige Symmetrie des Zellinhalts gemacht; nur Translationssymmetrie wird berücksichtigt. Ferner: Die Elementarzelle kann entweder ein ganzes Strukturmotiv oder mehrere Bruchteile (auf ein ganzes summierend) enthalten. Dies hängt davon ab, wo die Achsen gezeichnet werden.

Die Wahl der zweidimensionalen Elementarzelle unterliegt einigen Konventionen. Die konventionelle Zelle I, mit Basisvektoren a, b , enthält einen Gitterpunkt, d.h. ist *primitiv* (Abkürzung : *P*). Zelle II ist auch primitiv, der Winkel zwischen a und b ist jedoch größer. Zelle III enthält zwei Gitterpunkte. In der Regel wird ein primitives, möglichst „unschiefes“ Gitter gewählt (Ausnahme s.u.!).



4 2-Dimensionale Gitter

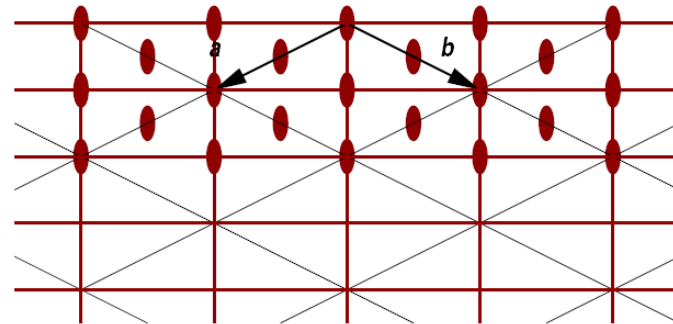
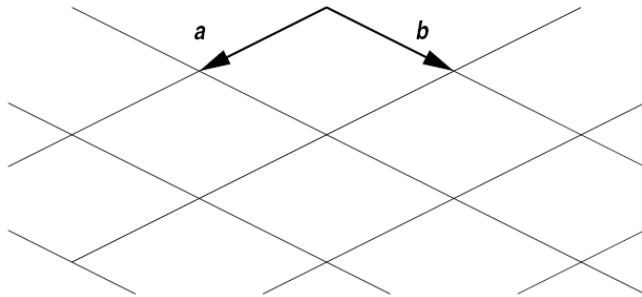
Ist der Winkel eines zweidimensionalen Gitters 90° , so ist die Symmetrie erhöht (z.B. durch Spiegelebenen). Die Wahl der konventionellen Zelle I verdeutlicht die Symmetrie. Bei Zellen II, III würde man die wahre Symmetrie verkennen. In der nächsten Abbildung enthält die rechteckige Zelle zwei Gitterpunkte (sie ist *zentriert*); die alternative Zelle (rechts) ist primitiv, jedoch wegen Verkennung der vollen Symmetrie nicht konventionsmäßig. In zentrierten Zellen sind die Konstanten u, v, w nicht unbedingt ganzzahlig (z.B. gilt hier die Kombination $u=\frac{1}{2}, v=\frac{1}{2}, w=0$ - neben ganzzahligen Werten).



5 2-D Bravaisgitter

Im 2-dimensionalen gibt es ein Gitter, das von zwei gleichlangen Vektoren aufgespannt wird, die unter einem beliebigen Winkel stehen (siehe Abbildung links). Die Symmetrie dieses Gitters besteht aus Spiegelebenen, die parallel den Diagonalen der Rauten stehen. Zusätzlich existieren 2-zählige Achsen senkrecht zur Zeichenebene, in den Ecken, den Kantenmitten und in der Flächenmitte der Raute. Damit beträgt die Symmetrie dieses Gitters $mm2$.

Die Beschreibung der Spiegelebenen in diesem Gitter weicht von dem üblichen Bestreben ab, die Achsen senkrecht zu den Spiegelebenen anzuordnen (siehe Abbildung rechts).



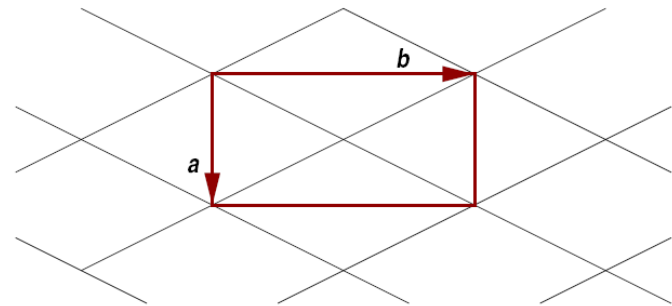
5 2-D Bravaisgitter

Um diese Situation zu vermeiden, lässt sich das Gitter auch mit Vektoren beschreiben, die senkrecht zu den Spiegelebenen stehen. Bezogen auf das ursprüngliche schiefwinklige Gitter bieten sich dazu die Vektoren $a+b$ und $a-b$ an (siehe Abbildung). Wie zu erkennen ist, verbinden diese neuen Vektoren wiederum Schnittpunkte des Gitters. Allerdings liegt nunmehr in der Mitte der neuen Elementarzelle ein weiterer Schnittpunkt des Gitters, der ja zu den anderen Schnittpunkten des Gitters äquivalent ist. Der Vorteil des rechtwinkligen Koordinatensystems erzwingt daher die Notwendigkeit, zu beschreiben, dass ein weiterer zu den Eckpunkten äquivalenter Punkt mit den Koordinaten $1/2, 1/2, 0$ in der Elementarzelle liegt. Dieser Unterschied wird durch die Bezeichnung des Gitters ausgedrückt. Da die von den Vektoren a und b aufgespannte Ebene dem c -Vektor gegenüberliegt, wird diese Ebene im 2-dimensionalen als c Ebene bezeichnet.

Gitter, in denen kein den Eckpunkten äquivalenter Punkt in der Mitte der Elementarzelle liegt werden als primitive Gitter bezeichnet und für 2-dimensionale Gitter mit dem Kleinbuchstaben p bezeichnet, der dem Symmetriesymbol vorangesetzt wird. Entsprechend wird das c -zentrierte Gitter mit dem Buchstaben c gekennzeichnet. Die gesamte Symmetrie des c -zentrierten Gitters wird daher als $c2mm$ bezeichnet.

Insgesamt gibt es die in der Tabelle aufgeführten **fünf 2-dimensionalen Bravaisgitter**:

schiefwinklig	$a \neq b$	$\gamma \neq 90^\circ$	$p2$
rechtwinklig	$a \neq b$	$\gamma = 90^\circ$	$p2mm$
rechtwinklig	$a \neq b$	$\gamma = 90^\circ$	$c2mm$
hexagonal	$a = b$	$\gamma = 120^\circ$	$p6mm$
quadratisch	$a = b$	$\gamma = 90^\circ$	$p4mm$

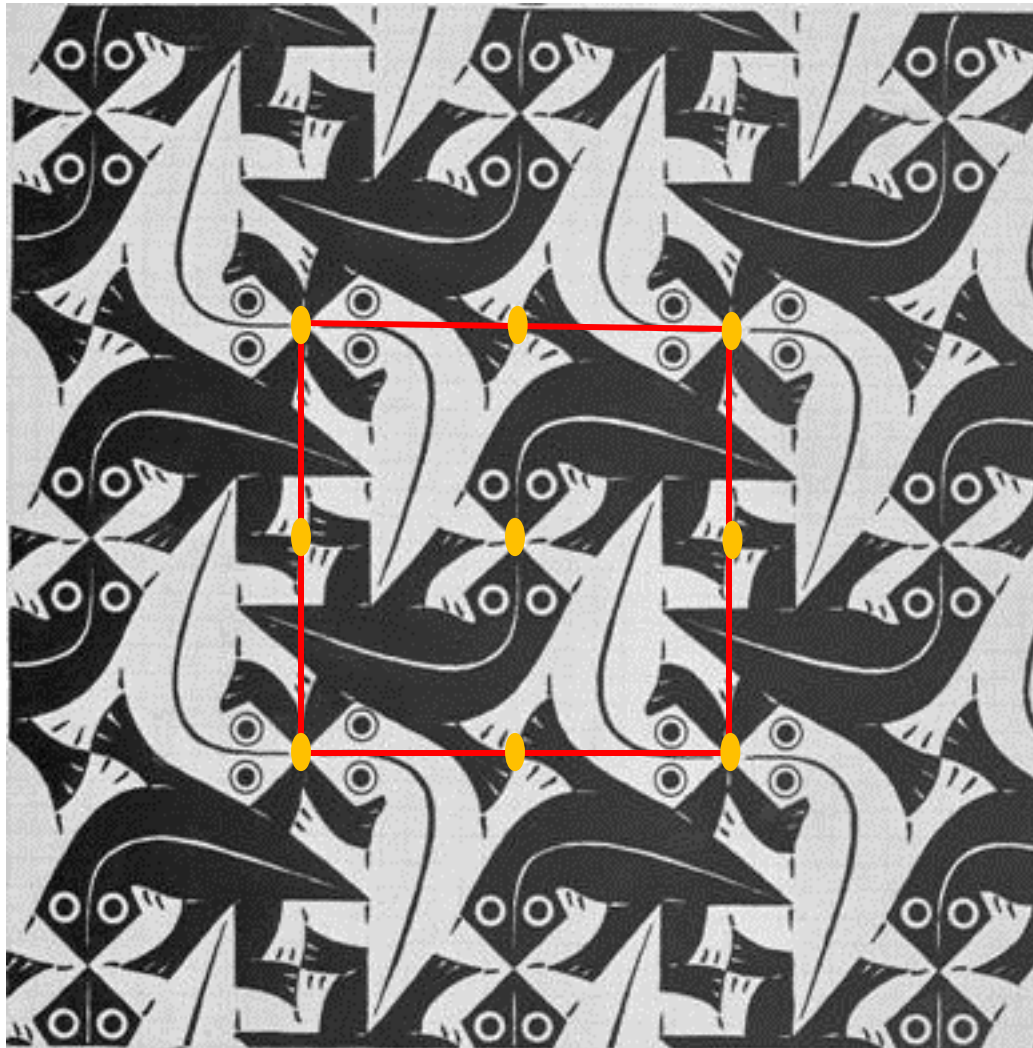


5 Tabelle der Flächengruppen

Punktgruppe	Flächengruppe	Koordinatensystem
1	p1	schiefwinklig ($a \neq b$; γ beliebig)
2	p2	
1m1 2mm	pm, pg, cm pmm2, pmg2, pgg2, cmm2	rechtwinklig ($a = b$; $\gamma = 90^\circ$)
411 4mm	p4 p4mm, p4gm	quadratisch ($a = b$; $\gamma = 90^\circ$)
311 3m1	p3 p3m1, p31m	hexagonal ($a = b$; $\gamma = 120^\circ$)
611 6mm	p6 p6mm	

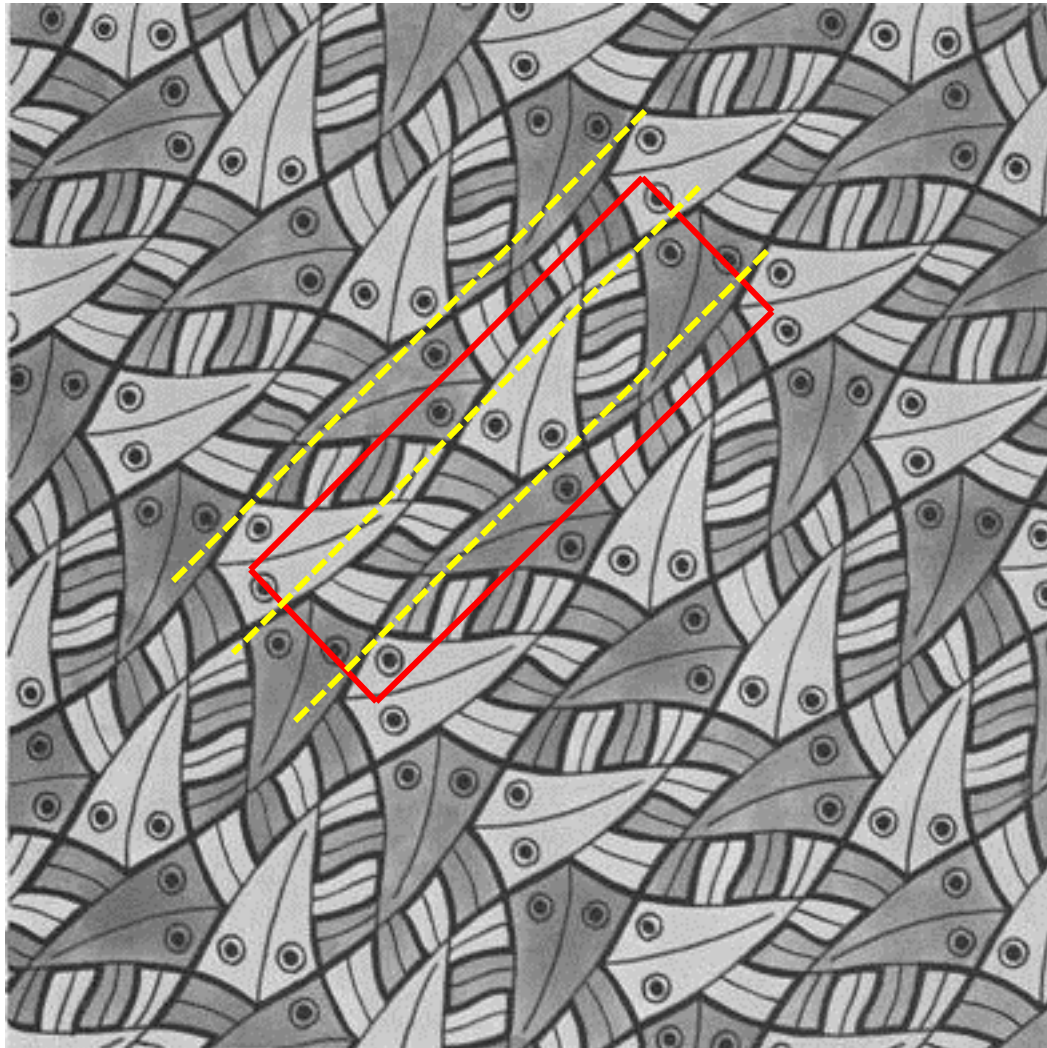
Insgesamt also: **4 Kristallsysteme, 10 Punktgruppen, 17 Flächengruppen.**





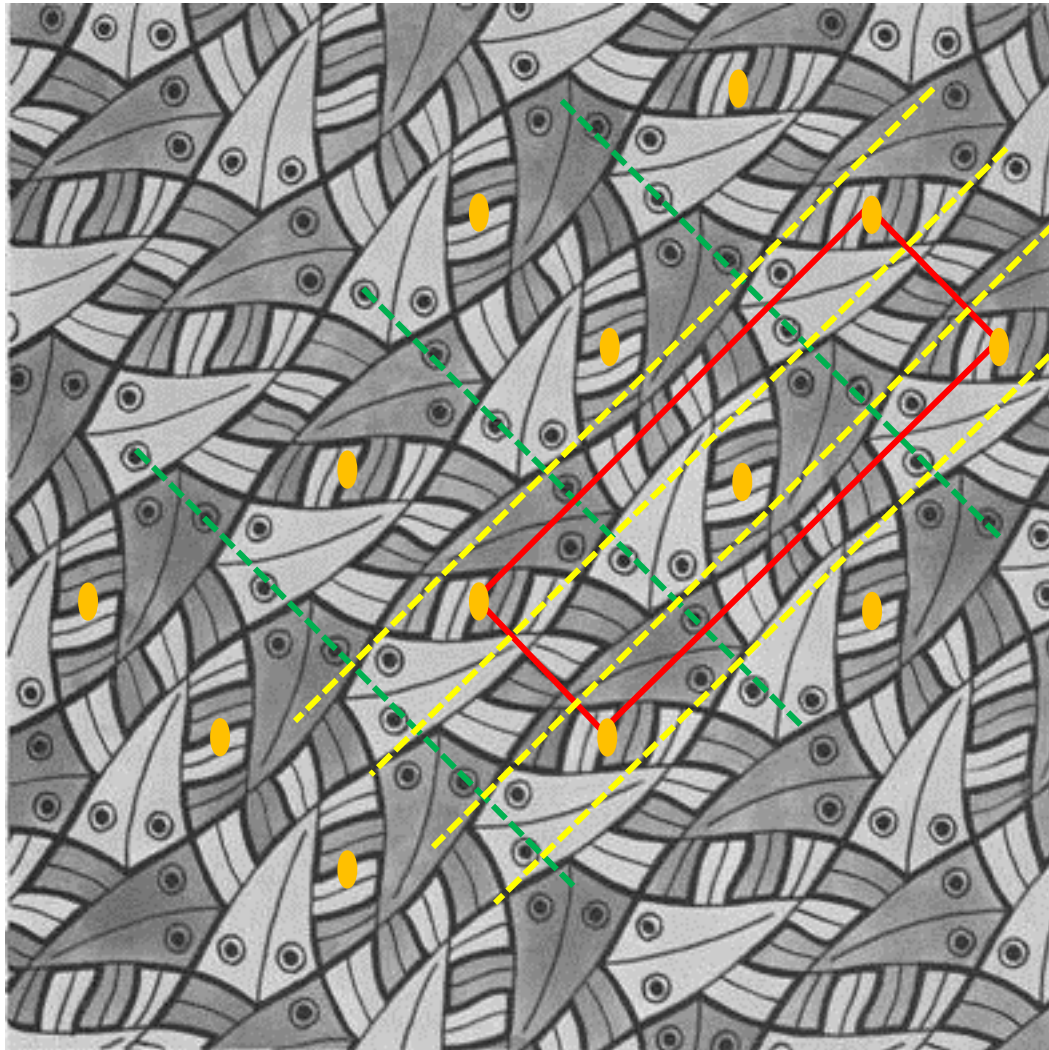
p2





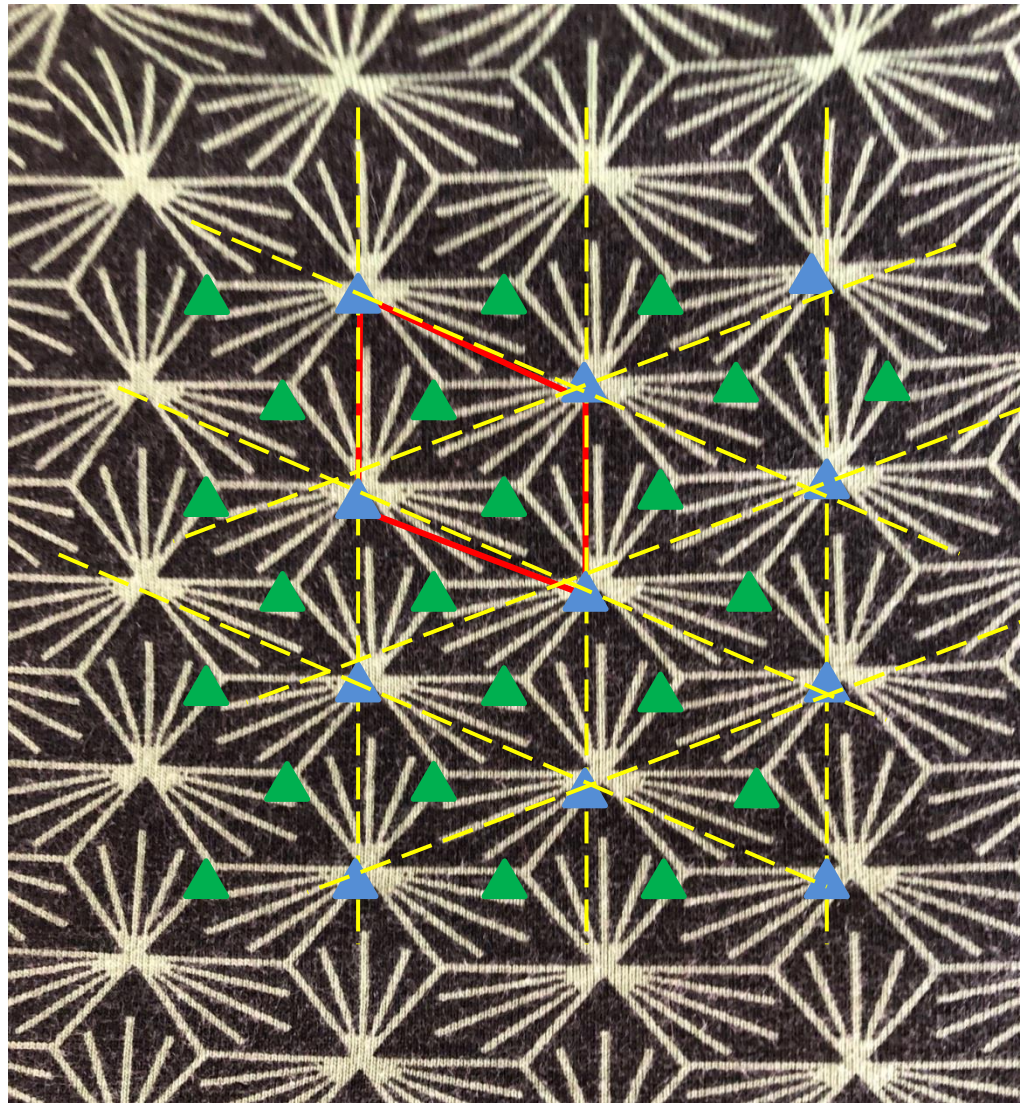
pg





$pggg$





p31m



6 3-Dimensionale Gitter

Definition: Das von den drei Vektoren a , b und c aufgespannte Parallelepiped bezeichnet man als *Elementarzelle*. Durch Aneinanderlegen identischer Elementarzellen lässt sich der Raum lückenlos füllen.

Im 3-dimensionalen gibt es folgende Gitter:

kubisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$
orthorhombisch	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
monoklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \beta \neq 90^\circ$
triklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

In diesen Gittern gibt es Symmetrie entlang folgender Blickrichtungen:

typ	1. Richtung	2. Richtung	3. Richtung
kubisch	$\parallel a, b, c$	$\parallel a \pm b \pm c$	$\parallel a \pm b, a \pm c, b \pm c$
hexagonal	$\parallel c$	$\parallel a, b, -a-b$	$\perp a, b, -a-b$
trigonal	$\parallel c$	$\parallel a, b, -a-b$	$\perp a, b, -a-b$
tetragonal	$\parallel c$	$\parallel a, b$	$\parallel a \pm b$
orthorhombisch	$\parallel a$	$\parallel b$	$\parallel c$
monoklin	$\parallel b$	-	-
triklin	-	-	-



7 Die 32 Kristallklassen

Definition einer Punktgruppe (Kristallklasse): Als eine Punktgruppe (*Kristallklasse*) bezeichnet man die Gesamtheit aller Symmetrien die ein endliches Objekt aufweist. Allen Punktgruppen ist gemeinsam, dass stets ein Punkt existiert, welcher durch jedes beliebige Symmetrieelement stets auf sich selbst abgebildet wird.

Insgesamt ergibt die systematische Kombination von (nicht translationshaltigen) Symmetrieelementen 32 verschiedene Symmetriegruppen, die 32 Punktgruppen (oder Kristallklassen). Diese sind:

triklin	$1, -1$
monoklin	$m, 2, 2/m$
orthorhombisch	$mm2, 222, 2/m2/m2/m$
tetragonal	$4, -4, 4/m, 422, 4mm, -42m, 4/m2/m2/m$
trigonal	$3, -3, 32, 3m, -32/m$
hexagonal	$6, -6, 6/m, 622, 6mm, -62m, 6/m2/m2/m$
kubisch	$23, 2/m -3, 432, -43m, 4/m 3 2/m$

Die sieben Kristallsysteme sind durch die Anwesenheit folgender Symmetrieelemente gekennzeichnet:

triklin	keine Symmetrien ausser 1 oder -1
monoklin	eine Richtung mit 2 und / oder m
orthorhombisch	drei Richtungen mit 2 und /oder m
trigonal	eine Richtung mit 3 oder -3
tetragonal	eine Richtung mit 4 oder -4
hexagonal	eine Richtung mit 6 oder -6
kubisch	vier Richtungen mit 3 oder -3 , die paarweise einen Winkel von 70.5° bzw. 109.5° bilden.



7 Die 32 Kristallklassen

Diese Symmetriesymbole sind folgendermaßen zu interpretieren:

eine 1 oder -1 gehört zum triklinen, es gibt keine ausgezeichnete Blickrichtung.

ein einziges Symbol aus 2 und/oder m gehört zum monoklinen, standardmäßig ist die b -Achse die ausgezeichnete Achse.

ein Symbol aus drei Symmetrieangaben, jeweils aus 2 und/oder m bestehend, gehört zum orthorhombischen, Blickrichtungen sind die a , b und c Richtung.

ein Symbol aus zwei Symmetrieangaben, dessen erstes eine 3 oder -3 ist, gehört zum trigonalen System. Blickrichtungen sind die c und die $\{a, b, a+b\}$ Richtung.

ein Symbol aus einer oder drei Symmetrieangaben, dessen erstes eine 4 oder -4 ist und dessen zweites keine 3 oder -3 ist, gehört zum tetragonalen System, Blickrichtungen sind die c und die $\{a, b\}$ und $\{a+b, a-b\}$ Richtung.

ein Symbol aus einer oder drei Symmetrieangaben, dessen erstes eine 6 oder -6 ist, gehört zum hexagonalen System, Blickrichtungen sind die c und die $\{a, b, a+b\}$ und die $\{2a+b, a+2b, a-b\}$ Richtung.

ein Symbol aus einer oder drei Symmetrieangaben, dessen zweites eine 3 oder -3 ist, gehört zum kubischen System. Blickrichtungen sind die $\{a, b, c\}$, die $\{a\pm b\pm c\}$ und die $\{\pm a\pm b, \pm a\pm c, \pm b\pm c\}$ Richtung.



8 3-D Bravais-Gitter

Analog zum 2-dimensionalen zentrierten Bravais-Gitter gibt es auch im 3-dimensionalen zentrierte Gitter. Diese werden ebenso eingeführt, damit die Achsen senkrecht zu Spiegelebenen stehen, und man möglichst orthogonale Basisvektoren aufstellen kann.

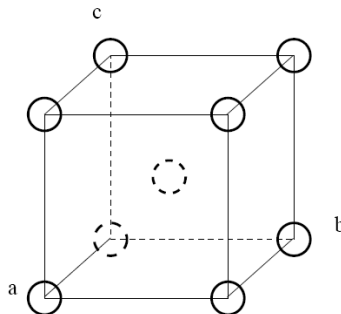
Grundsätzlich gibt es folgende Gittertypen:

Name	Beschreibung	Koordinaten	Symbol
Primitiv	Nur ein äquivalentes Atom in jeder Ecke der Elementarzelle, keine weiteren Atome in der Elementarzelle.	0,0,0	<i>P</i>
C-zentriert	Ein Atom in der Ecke, ein zusätzliches Atom in der Mitte der <i>c</i> -Fläche	0,0,0; 0.5,0.5,0.0	<i>C</i>
B-zentriert	Ein Atom in der Ecke, ein zusätzliches Atom in der Mitte der <i>b</i> -Fläche	0,0,0; 0.5,0.0,0.5	<i>B</i>
A-zentriert	Ein Atom in der Ecke, ein zusätzliches Atom in der Mitte der <i>a</i> -Fläche	0,0,0; 0.0,0.5,0.5	<i>A</i>

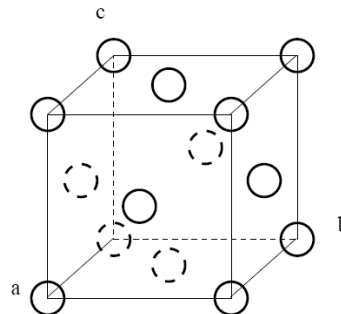


8 3-D Bravais-Gitter

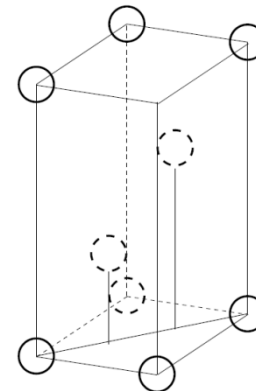
Name	Beschreibung	Koordinaten	Symbol
Innenzentriert	Ein Atom in der Ecke, ein zusätzliches Atom in der Mitte der Elementarzelle	$0,0,0; 0.5,0.5,0.5$	I
Flächen-zentriert	Ein Atom in der Ecke, jeweils ein zusätzliches Atom in der Mitte aller Flächen	$0,0,0; 0.0,0.5,0.5;$ $0.5,0.0,0.5;$ $0.5,0.5,0.0$	F
Rhomboedrische Zentrierung	Ein Atom in der Ecke, zwei zusätzliche Atome in der Elementarzelle	$0,0,0; 2/3,1/3,1/3;$ $1/3,2/3,2/3$	R



Innenzentriert



Flächenzentriert



Hexagonal Rhomboedrische Zentrierung



8 3-D Bravais-Gitter

Die Zentrierungen können nicht in allen Kristallsystemen gleichermaßen auftreten, da nicht alle mit der Symmetrie des entsprechenden Kristallsystems zusammenpassen.

System	<i>P</i>	<i>C</i>	<i>I</i>	<i>F</i>	<i>R</i>
triklin	ja	–	–	–	–
monoklin	ja	ja	(ja)	–	–
orthorhombisch	ja	ja	ja	ja	–
tetragonal	ja	–	ja	–	–
trigonal	ja	–	–	–	ja
hexagonal	ja	–	–	–	–
kubisch	ja	–	ja	ja	–

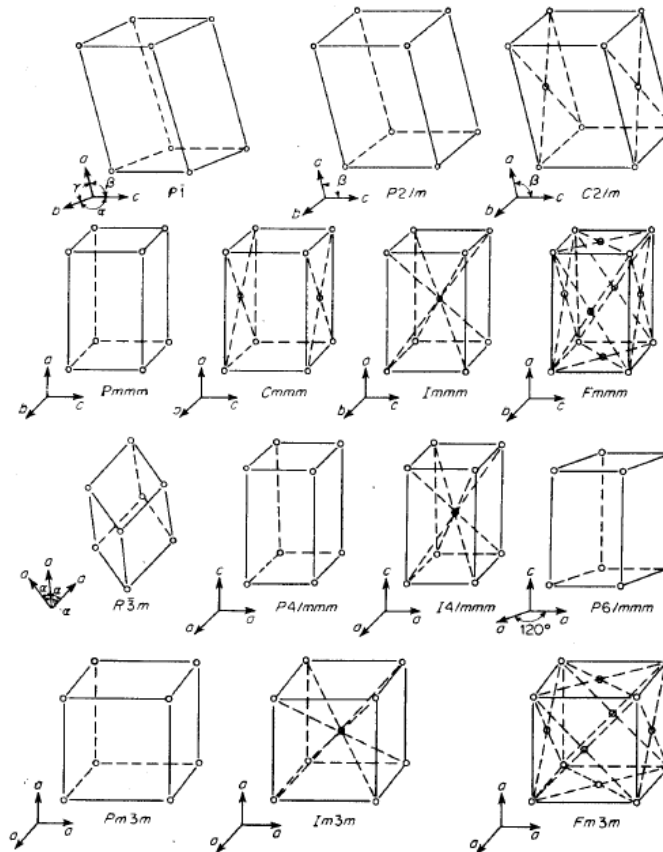
Es ist wichtig zu realisieren, dass die Zentrierung des Gitters eine zusätzliche Symmetrie darstellt. Diese gilt dann für alle Atome die in dem Kristall vorhanden sind.

Wenn also in einer monoklinen *c*-zentrierten Zelle ein Atom in der Ecke der Elementarzelle liegt, gibt es zusätzlich ein Atom mit den Koordinaten $1/2, 1/2, 0$. Liegt ein anderes Atom auf den Koordinaten $0.3, 0.1, 0.8$ so gibt es ein dazu identisches Atom mit den Koordinaten $0.3+1/2, 0.1+1/2, 0.8$ also auf $0.8, 0.6, 0.8$.



8 3-D Bravais-Gitter

In drei Dimensionen gibt es 14 verschiedene Gitter, die sogenannten Bravais-Gitter. Diese unterscheiden sich durch (i) spezielle Gitterkonstanten (z.B. gleiche Achsen, 90°-Winkel) und (ii) Zentrierungen.



8 3-D Bravais-Gitter

Hier eine vollständige Liste (Nummerierung entspricht der Abbildung von links oben bis rechts unten):

1. *Triklin*. Symmetrie der Gitterpunkte 1. Gitterkonstanten: $a \neq b \neq c$, keine speziellen Winkel. Konventionen: $a < b < c$, α, β, γ entweder alle $> 90^\circ$ oder alle $< 90^\circ$. Gittertypen : nur P .
- 2, 3. *Monoklin*. Gitterpunktsymmetrie $2/m$. $a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$. Konvention: $\beta > 90^\circ$, Symmetrieachse b . Gittertypen: P, C . (C -Zentriert bedeutet, daß ein Gitterpunkt in der Mitte der ab -Ebene liegt; $u = \frac{1}{2}$, $v = \frac{1}{2}$, $w = 0$). Die Zentrierungen A, I (ein Gitterpunkt im Schnittpunkt der Raumdiagonalen; $u = v = w = \frac{1}{2}$), F (alle Flächen zentriert) sind äquivalent zu C . Eine B -Zelle kann in eine halb so große P -Zelle umgewandelt werden (Abb. 6).
- 4-7. *Orthorhombisch*. Gitterpunktsymmetrie mmm . $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Gittertypen: P, C (äquivalent zu A, B), I, F .
- 9, 10. *Tetragonal*. Gitterpunktsymmetrie $4/mmm$. Konvention: vierzählige Symmetrieelemente $\parallel c$. $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Gittertypen: P, I .
11. *Hexagonal*. Gitterpunktsymmetrie $6/mmm$. $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Konvention: sechszählige Symmetrieelemente $\parallel c$. Gittertypen: nur P (gilt auch für trigonal P).
8. *Trigonal* (rhomboedrisch). Zwei Aufstellungen: (i) wie abgebildet, Gitterpunktsymmetrie $3m$, primitiv, $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$. (ii) Zelle wie Typ 11, jedoch Gittertyp R ($u = 2/3$, $v = 1/3$, $w = 1/3$ sowie $u = 1/3$, $v = 2/3$, $w = 2/3$). Für nicht-rhomboedrisches trigonal P s. 11.
- 12,13,14. *Kubisch*. Gitterpunktsymmetrie $m3m$. $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Gittertypen: P, I, F .



9 Die 230 Raumgruppen

Definition der *Raumgruppe*: Die Gesamtheit aller Symmetrioperationen eines Kristalls (also Drehungen, Spiegelungen, Drehinversionsachsen, Gleitspiegelebenen, Schraubenachsen und die Translationen) bezeichnet man als *Raumgruppe*.

Insgesamt gibt es 230 Raumgruppen. Jede Raumgruppe ist gekennzeichnet durch :

- Gittertyp
- Symmetrie entlang den bis zu drei Blickrichtungen

Der Gittertyp, also die Bravaisgitter, werden durch die entsprechenden Großbuchstaben gekennzeichnet:

- *P* primitives Gitter
- *C* auf der c-Fläche zentriertes Gitter
- *I* innenzentriertes Gitter
- *F* flächenzentriertes Gitter
- *R* rhomboedrisch zentriertes Gitter

Auf den Gittertyp folgen die Symmetriangaben, ganz analog zu den 3-dimensionalen Punktgruppen. Beispiele:

- *P1* trikline Raumgruppe, keinerlei Symmetrie (nur Translation im Gitter)
- *P32* trigonale Symmetrie (Raumgruppe des Quarz)
- *Pa-3* kubische Symmetrie (Pyrit)
- *P2₁/c* monokline Symmetrie: 2-zählige Schraubenachse senkrecht zur c-Gleitspiegelebene



9 Die 230 Raumgruppen

Kristallsystem	Punktgruppe	Raumgruppen			
Triklin	1 $\bar{1}$	P1 $P\bar{1}$			
Monoklin	2 m 2/m	P2 Pm P2/m P2 ₁ /c	P2 ₁ Pc P2 ₁ /m C2/c	C2 Cm C2/m	Cc P2/c
Orthorhombisch	222 mm2 mmm	P222 C222 ₁ I2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ Pmm2 Pca2 ₁ Pna2 ₁ Ccc2 Aba2 Iba2 Pmmm Pmma Pbam Pmmn Cmcm Cmma Immm	P222 ₁ C222 Pmc2 ₁ Pnc2 Pnn2 Amm2 Fmm2 Ima2 Pnnn Pnna Pccn Pbcn Cmca Ibam	P2 ₁ 2 ₁ 2 F222 Pcc2 Pmn2 ₁ Cmm2 Abm2 Fdd2 Pccm Pmna Pbcm Pbca Cmmm Fmmm Ibca	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ I222 Pma2 Pba2 Cmc2 ₁ Ama2 Imm2 Pban Pcca Pnnm Pnma Cccm Fddd Imma
Tetragonal	4 $\bar{4}$ 4/m 422	P4 I4 P $\bar{4}$ P4/m I4/m P422 P4 ₂ 22 I422	P4 ₁ I4 ₁ I $\bar{4}$ P4 ₂ /m I4 ₁ /a P42 ₁ 2 P4 ₂ 2 ₁ 2 I4 ₃ 22	P4 ₂ P4/n P4 ₁ 22 P4 ₃ 22	P4 ₃ P4 ₂ /n P4 ₁ 2 ₁ 2 P4 ₃ 2 ₁ 2



9 Die 230 Raumgruppen

Kristallsystem	Punktgruppe	Raumgruppen			
Tetragonal	4mm	P4mm	P4bm	P ₄ ₂ cm	P ₄ ₂ nm
		P4cc	P4nc	P ₄ ₂ mc	P ₄ ₂ bc
		I4mm	I4cm	I ₄ md	I ₄ cd
	$\bar{4}2m$	P $\bar{4}2m$	P $\bar{4}2c$	P $\bar{4}2_1m$	P $\bar{4}2_1c$
		P $\bar{4}m2$	P $\bar{4}c2$	P $\bar{4}b2$	P $\bar{4}n2$
		I $\bar{4}m2$	I $\bar{4}c2$	I $\bar{4}2m$	I $\bar{4}2d$
	4/mmm	P4/mmm	P4/mcc	P4/nbm	P4/nnc
		P4/mbm	P4/mnc	P4/nmm	P4/ncc
		P ₄ ₂ /mmc	P ₄ ₂ /mcm	P ₄ ₂ /nbc	P ₄ ₂ /nnm
		P ₄ ₂ /mbc	P ₄ ₂ /mnm	P ₄ ₂ /nmc	P ₄ ₂ /ncm
		I4/mmm	I4/mcm	I ₄ /amd	I ₄ /acd
Trigonal	3	P3	P ₃ ₁	P ₃ ₂	R3
	$\bar{3}$	P $\bar{3}$	R $\bar{3}$		
	32	P312	P321	P ₃ ₁ 12	P ₃ ₁ 21
		P ₃ ₂ 12	P ₃ ₂ 21	R32	
	3m	P3m1	P31m	P3c1	P31c
		R3m	R3c		
	$\bar{3}m$	P $\bar{3}1m$	P $\bar{3}1c$	P $\bar{3}m1$	P $\bar{3}c1$
		R $\bar{3}m$	R $\bar{3}c$		
Hexagonal	6	P6	P ₆ ₁	P ₆ ₅	P ₆ ₂
	$\bar{6}$	P ₆ ₄	P ₆ ₃		
		P $\bar{6}$			
		P6/m	P ₆ ₃ /m		
	6/m	P622	P ₆ ₁ 22	P ₆ ₅ 22	P ₆ ₂ 22
		P6 ₄ 22	P ₆ ₃ 22		
	6mm	P6mm	P6cc	P ₆ ₃ cm	P ₆ ₃ mc
	$\bar{6}m2$	P $\bar{6}m2$	P $\bar{6}c2$	P $\bar{6}2m$	P $\bar{6}2c$
	6/mmm	P6/mmm	P6/mcc	P ₆ ₃ /mcm	P ₆ ₃ /mmc



9 Die 230 Raumgruppen

Kristallsystem	Punktgruppe	Raumgruppen			
Kubisch	23	P23	F23	I23	P2 ₁ 3
	$m\bar{3}$	I2 ₁ 3			
		Pm $\bar{3}$	Pn $\bar{3}$	Fm $\bar{3}$	Fd $\bar{3}$
		Im $\bar{3}$	Pa $\bar{3}$	Ia $\bar{3}$	
	432	P432	P4 ₂ 32	F432	F4 ₁ 32
	$\bar{4}3m$	I432	P4 ₃ 32	P4 ₁ 32	I4 ₁ 32
		P $\bar{4}$ 3m	F $\bar{4}$ 3m	I $\bar{4}$ 3m	P $\bar{4}$ 3n
	$m\bar{3}m$	F $\bar{4}$ 3c	I $\bar{4}$ 3d		
		Pm $\bar{3}m$	Pn $\bar{3}n$	Pm $\bar{3}n$	Pn $\bar{3}m$
		Fm $\bar{3}m$	Fm $\bar{3}c$	Fd $\bar{3}m$	Fd $\bar{3}c$
		Im $\bar{3}m$	Ia $\bar{3}d$		



Übersicht: Vergleich 2D vs. 3D

