# 2. „Structure Factor Algebra“: Symmetrie für Computer

**George M. Sheldrick**

**Universität Göttingen**

**Institut für Anorganische Chemie**

**Tammannstraße 4**

**37077 Göttingen**

**E-Mail: gsheldr@shelx.uni-ac.gwdg.de**

**und**

**Peter G. Jones**

**Technische Universität Braunschweig**

**Institut für Anorganische und Analytische Chemie**

**Hagenring 30**

**38106 Braunschweig**

**E-Mail: p.jones@tu-bs.de**

**Historische Einleitung (P.G.J.)**

Die ürsprüngliche Version dieses Kapitels (etwa 1970?) ist wahrscheinlich Prof. S. Hall zuzuschreiben; um 1980 wurde es in der neuen Version von George Sheldrick als Bestandteil der kristallographischen Sommerschulen in Erice (Sizilien) bekannt. Da ich nun seine Version editiert und mit zusätzlichen Vermerken versehen habe, hat George sehr freundlicherweise vorgeschlagen, ich sollte Ko-Autor sein.

**Symmetrieoperatoren als Matrizen**

Aus den Symmetrieoperatoren kann man alle symmetrieabhängigen Informationen im direkten sowie im reziproken Raum ableiten!

Jeder Symmetrieoperator kann als eine Kombination aus Rotationsmatrix **R** (3×3) und Translationsvektor **t** (3×1) betrachtet werden. Für die *m*-te allgemeine Lage:

$$\mathbf{x}_m = \mathbf{R}_m\mathbf{x} + \mathbf{t}_m$$

- Kurzform von

$$\begin{aligned} x_m &= \mathbf{R}_{11}\,x + \mathbf{R}_{12}\,y + \mathbf{R}_{13}\,z + \mathbf{t}_1 \\ y_m &= \mathbf{R}_{21}\,x + \mathbf{R}_{22}\,y + \mathbf{R}_{23}\,z + \mathbf{t}_2 \\ z_m &= \mathbf{R}_{31}\,x + \mathbf{R}_{32}\,y + \mathbf{R}_{33}\,z + \mathbf{t}_3 \end{aligned}$$

Als Beispiel: $P4_1$, mit Operatoren: ($m$=1) $x$, $y$, $z$; ($m$=2) $-x$, $-y$, $½+z$; ($m$=3) $-y$, $x$, $¼+z$; ($m$=4) $y$, $-x$, $¾+z$. Wir bekommen

$$(m{=}1)\quad \mathbf{R} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},\ \mathbf{t} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$(m{=}2)\quad \mathbf{R} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},\ \mathbf{t} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ ½ \end{pmatrix}$$

$$(m{=}3)\quad \mathbf{R} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},\ \mathbf{t} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ ¼ \end{pmatrix}$$

$$(m{=}4)\quad \mathbf{R} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},\ \mathbf{t} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ ¾ \end{pmatrix}$$

**Aufgabe**. Wie sind die **R**- und **t**-Matrizen für (i) $P2_1/c$ (ii) $P4_12_12$ [Operatoren: (1) $x,y,z$; (2) $-x, -y, ½+z$; (3) $½-y, ½+x, ¼+z$; (4) $-y, -x, ½-z$; (5) $½+y, ½-x, ¾+z$; (6) $½-x, ½+y, ¼-z$; (7) $½+x, ½-y, ¾-z$; (8) $y, x, -z$.]

**Eigenschaften der R- und t-Matrizen**

Die Determinante von **R** muß entweder +1 oder –1 sein. Beim Wert –1 wird das Molekül invertiert; es folgt, daß die Raumgruppe nicht *chiral* ist.

Ist eine Reihe von **R** bei keinem Operator negativ, so muß der Ursprung in der entsprechenden Richtung festgehalten werden.* Beispiel: die dritte Reihe $\mathbf{R}_{31}\ \mathbf{R}_{32}\ \mathbf{R}_{33}$ in $P4_1$, entsprechend der $z$-Richtung.

Sind alle Elemente von **t** für alle Operatoren (abgesehen von etwaiger Gitterzentrierung) gleich Null, so ist die Raumgruppe *symmorph*. Folgen: (i) sie hat keine Auslöschungen (außer den von der Gitterzentrierung verursachten), und (ii) die TPR's können keine negativen Phasen liefern (vgl. Kapitel „Direkte Methoden").

Bei primitivem Gitter: Enthält irgendein Operator **t** Elemente $\mathbf{t}_m$, die nicht durch ½ exakt teilbar sind, dann gehört die Raumgruppe zu einem enantiomorphen Paar. Um die **t**-Matrizen der anderen Raumgruppe zu bekommen, ersetze man die entsprechenden Elemente $\mathbf{t}_m$ durch $1\text{-}\mathbf{t}_m$.

**Aufgabe**: Welche speziellen Eigenschaften gibt es bei den drei oben diskutierten Raumgruppen?

**Spezielle Lagen**

Ist die Lage $x,y,z$ gleich $x_m$, $y_m$, $z_m$ ($m \neq 1$, ggf. nach erlaubter Gittertranslation), so ist $x,y,z$ eine spezielle Lage (z.B. ½,½,½ in $P\bar{1}$).

**Aufgabe**: Welche speziellen Lagen ergeben sich aus den allgemeinen Lagen (4) und (8) in $P4_12_12$ (s.o.) ? Erklären diese Lagen geometrisch (Skizze der Zelle parallel zur $z$-Achse). Welche Constraints müssen bei einer Verfeinerung verwendet werden?

**Äquivalente Reflexe und deren Phasenverschiebungen**

Die Definition des Strukturfaktors für den Reflex **h** lautet

$$F(\mathbf{h}) = \Sigma f_j \exp(2\pi i \mathbf{h}\mathbf{x}_j)$$

summiert über alle $j$ Atome in der Zelle, mit $\mathbf{hx}_j$ als Matrixprodukt (**h** als Reihen- und $\mathbf{x}_j$ als Spaltenmatrix mit Elementen $h,k,l$ bzw. $x_j,y_j,z_j$).

Berücksichtigen wir nun den $m$-ten Symmetrieoperator (mit Matrizen $\mathbf{R}_m$, $\mathbf{t}_m$) und den Reflex $\mathbf{hR}_m$:

$$F(\mathbf{hR}_m) = \Sigma f_j \exp(2\pi i \mathbf{hR}_m\mathbf{x}_j)$$

$$F(\mathbf{hR}_m)\exp(2\pi i \mathbf{ht}_m) = \Sigma f_j \exp(2\pi i \mathbf{hR}_m\mathbf{x}_j)\exp(2\pi i \mathbf{ht}_m)$$

$$= \Sigma f_j \exp[2\pi i \mathbf{h}(\mathbf{R}_m\mathbf{x}_j + \mathbf{t}_m)]$$

* Es wird oft die Bezeichnung „polare Achse" hierfür verwendet, obwohl diese streng genommen nicht immer zutrifft.

Diese Summation ist aber nichts Anderes als $F\,(\mathbf{h})$; wenn man über alle Atome in der Zelle summiert, ist es egal, ob man von der asymmetrischen Einheit $\mathbf{x}_j$ oder von einer symmetrieäquivalenten Einheit $(\mathbf{R}_m\mathbf{x}_j + \mathbf{t}_m)$ ausgeht. Dadurch ergibt sich die wichtige Beziehung

$$F\,(\mathbf{hR}_m)\ \exp\,(2\pi i\mathbf{ht}_m) = F\,(\mathbf{h})$$

aus der ersichtlich ist,[*] daß

(i) $$|F\,(\mathbf{hR}_m)| = |F\,(\mathbf{h})|$$

so daß die Reflexe $\mathbf{h}$ und $\mathbf{hR}_m$ gleiche Intensität aufweisen (äquivalent sind). Um äquivalente Reflexe zu erzeugen, benötigen wir die transponierte Matrix $(\mathbf{R}_m)^T$; $\mathbf{h}_m = (\mathbf{R}_m)^T\ \mathbf{h}$. [**]

(ii) $$F\,(\mathbf{hR}_m) = F\,(\mathbf{h})\ \exp\,(-2\pi i\mathbf{ht}_m)$$

$$\phi_m = \phi - 2\pi\mathbf{ht}_m = \phi - 2\pi(ht_1+kt_2+lt_3)$$

so daß äquivalente Reflexe unterschiedliche Phasen aufweisen können!

Das Friedel'sche Gesetz (anomale Dispersion vernachlässigen! [***]) besagt, daß

$$|F\,(\mathbf{h}_m)| = |F\,(\mathbf{h}_{-m})|$$
$$\phi_{-m} = -\phi_m$$

Somit können die Phasen aller äquivalenten Reflexe berechnet werden. Nehmen wir als Beispiel den Reflex 123 in $P4_1$:

| $m$ | $h_m$ | $\phi_m$ | $m$ | $h_m$ | $\phi_m$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 2 3 | $\phi$ | -1 | –1 –2 –3 | $-\phi$ |
| 2 | –1 –2 3 | $\phi-\pi$ | -2 | 1 2 –3 | $-\phi+\pi$ |
| 3 | 2 –1 3 | $\phi-3\pi/2$ | -3 | –2 1 –3 | $-\phi+3\pi/2$ |
| 4 | –2 1 3 | $\phi-\pi/2$ | -4 | 2 –1 –3 | $-\phi+\pi/2$ |

($9\pi/2 \equiv \pi/2$ usw. !).

**Aufgabe**: Welche Reflexe sind exakt äquivalent zu $hkl$ in $P4_12_12$? Verwenden Sie hierzu die zwei scheinbar unterschiedlichen Methoden: die **R**-Matrix und die Punktgruppe.

---

[*] Schreiben wir $\exp\,(2\pi i\mathbf{ht}_m)$ als $\exp\,(iK)$, wo $K$ für einen bestimmten Reflex und Operator eine Konstante ist. Wird eine komplexe Zahl (als Vektor im Argand-Diagramm betrachtet) mit $\exp\,(iK)$ multipliziert, so bleibt ihr Betrag unverändert; der Phasenwinkel wird um $K$ größer, der Vektor wird nur gedreht.

[**] Es ist für viele Zwecke egal, ob $\mathbf{h}$ eine Reihen- oder Spaltenmatrix ist. Die Regeln der Matrixprodukte müssen aber eingehalten werden, was die Matrixdimensionen angeht. Bei $\mathbf{h}_m = \mathbf{hR}_m$ gilt nach Standardergebnis $(\mathbf{h}_m)^T = (\mathbf{R}_m)^T\,(\mathbf{h})^T$.

[***] Bei signifikanter anomaler Streuung weisen die Reflexe $\mathbf{h}$ und $-\mathbf{h}$, und somit die Sätze mit $m$ positiv und $m$ negativ, relativ kleine Intensitätsunterschiede auf; innerhalb eines Satzes gilt exakte Äquivalenz. Die äquivalenten Reflexe ergeben sich auch durch die Punktgruppe.

**Eingeschränkte Phasenwerte**

(i) Bei zentrosymmetrischen Strukturen existiert immer der Operator $-x,-y,-z$, mit $\mathbf{t}_m = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ (Konvention: Ursprung auf einem Inversionszentrum). Daraus ergibt sich für einen beliebigen Reflexpaar $hkl$ und $-h,-k,-l$ die Phasenverschiebung 0, $\phi(hkl) = \phi(-h, -k, -l)$: Aus dem Friedel-Prinzip gilt aber $\phi(-h, -k, -l) = -\phi(hkl)$. Also $\phi(hkl) = -\phi(hkl)$, d.h. $\phi(hkl) = 0$ oder $\pi$.

(ii) In nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppen: falls $\mathbf{h}_{-m} = \mathbf{h}$ und $\phi_{-m}$ nicht identisch gleich $\phi$ ($+2n\pi$) ist (n ganzzahlig), so gilt

$$\phi_{-m} = -(\phi - 2\pi\mathbf{ht}_m) = \phi + 2n\pi$$

$$2\phi = 2\pi\mathbf{ht}_m + 2n\pi$$

$$\phi = \pi(\mathbf{ht}_m + n)$$

so daß $\phi$ nur zwei Werte aufweisen kann, die sich um $\pi$ unterscheiden. Solche speziellen Reflexe gehören zu einer zentrosymmetrischen Projektionen (s. Standardvorlesung). Nehmen wir als Beispiel den Reflex 016 in $P2_12_12_1$: ($m$=1) $x, y, z$; ($m$=2) $\frac{1}{2}-x, -y, \frac{1}{2}+z$; ($m$=3) $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -z$; ($m$=4) $-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$:

| $m$ | $h_m$ | $\phi_m$ | $m$ | $h_m$ | $\phi_m$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 1 6 | $\phi$ | -1 | 0 -1 -6 | $-\phi$ |
| 2 | 0 -1 6 | $\phi$ | -2 | 0 1 -6 | $-\phi$ |
| 3 | 0 -1 -6 | $\phi-\pi$ | -3 | 0 1 6 | $-\phi+\pi$ |
| 4 | 0 1 -6 | $\phi+\pi$ | -4 | 0 -1 6 | $-\phi-\pi$ |

Hierdurch bekommen wir zwei unabhängige Werte für die Phase des Stammreflexes 016:

$$\phi = -\phi+\pi \ (+2n\pi)$$

oder

$$\phi = \tfrac{1}{2}\pi+n\pi = \pi/2 \text{ oder } 3\pi/2.$$

**Aufgabe**. Der Reflex 016 gehört zur zentrosymmetrischen Projektion $0kl$; warum sind die Phasen nicht 0 oder $\pi$ (wie bei (i) oben?).

**Systematische Auslöschungen**

Ein Reflex ist systematisch ausgelöscht, wenn $\mathbf{h}_m = \mathbf{h}$, aber $\phi_m \neq \phi$ $(+2n\pi)$ (n ganzzahlig) für irgendeinen Operator *m*. Zwei unterschiedliche Phasenwinkel für denselben Reflex sind offensichtlich unmöglich; der einzige Ausweg ist, daß der Reflex ausgelöscht sein muß ($I = 0$)! Nehmen wir als Beispiele die Reflexe 002 und 004 in $P4_1$.

| $m$ | $h_m$ | $\phi_m$ | $m$ | $h_m$ | $\phi_m$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 0 2 | $\phi$ | 1 | 0 0 4 | $\phi$ |
| 2 | 0 0 2 | $\phi+2\pi$ | 2 | 0 0 4 | $\phi+4\pi$ |
| 3 | 0 0 2 | $\phi+\pi$ | 3 | 0 0 4 | $\phi+2\pi$ |
| 4 | 0 0 2 | $\phi+3\pi$ | 4 | 0 0 4 | $\phi+6\pi$ |

Der Reflex 002 muß ausgelöscht sein; der Reflex 004 unterliegt keinen solchen Widersprüchen.

**Aufgabe**. Welche der Reflexe 030; 004; 320; 113 sind ausgelöscht, und welche unterliegen Phaseneinschränkungen, in $P2_12_12_1$ bzw. in $P4_12_12$?